

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-107938

(P2002-107938A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
C 0 7 F 7/08		C 0 7 F 7/08	W 2 H 0 9 6
		7/21	2 K 0 0 9
C 0 8 F 30/08		C 0 8 F 30/08	4 H 0 4 9
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-300650 (P2000-300650)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000. 9. 29)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72) 発明者 金生 剛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74) 代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外3名)

最終頁に続く

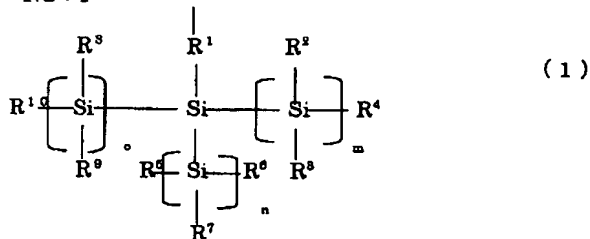
(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料およびパターン形成方法

(57) 【要約】

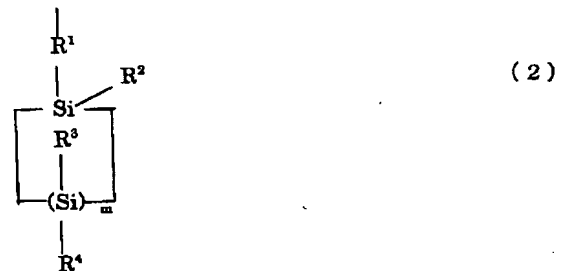
【課題】レジストに対してエッチング選択比が高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜材料及び、この反射防止膜材料を用いて基板上に反射防止膜層を形成するパターン形成方法。

【解決手段】下記一般式 (1) または (2) で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料。

【化1】



【化2】

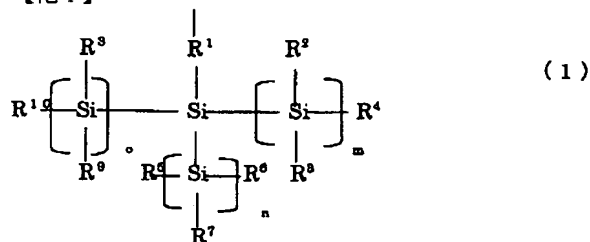


[ここで、 $\text{R}^1$  は炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^{10}$  は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数1~6のトリアルキルシリル基である。 $m$ は $0 \leq m \leq 10$ 、 $n$ は $0 \leq n \leq 10$ 、 $o$ は $0 \leq o \leq 10$ 、 $1 \leq (m+n+o) \leq 10$ である]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料。

## 【化1】



## 【化2】

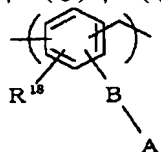


[ここで、 $\text{R}^1$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^{10}$ は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～6のトリアルキルシリル基である。 $m$ は $0 \leq m \leq 10$ 、 $n$ は $0 \leq n \leq 10$ 、 $o$ は $0 \leq o \leq 10$ 、 $1 \leq (m+n+o) \leq 10$ である]

【請求項2】 一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、カルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基のうちのいずれか1種または2種以上を有する化合物であって、これらの基の水素原子を一般式(1)または(2)で表される置換基で置換したものであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

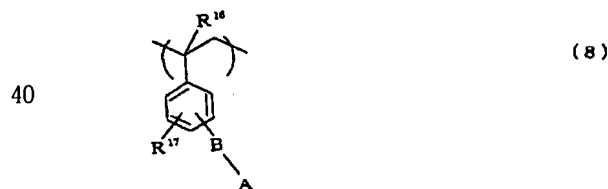
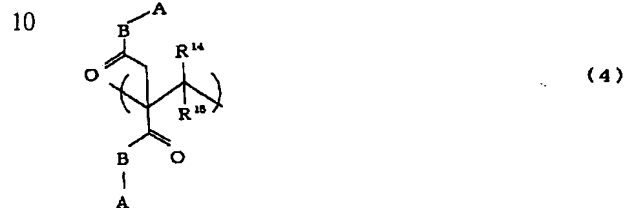
【請求項3】 一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、繰り返し単位を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

【請求項4】 高分子化合物の繰り返し単位が下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)ま\*



\*たは(9)で表されるものであることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜材料。

## 【化3】



## (9)

[ここで、Aは一般式(1)または(2)で表される置換基、Bは酸素原子または-NR-基(Rは水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基である)、R<sup>11</sup>~R<sup>16</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。]

【請求項5】 高分子化合物がセルロース、アミロース、プルランまたはデキストランである多糖類の中の一つであることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜材料。

【請求項6】 一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、分子量200~2,000の低分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

【請求項7】 (A) 高分子化合物に加えて、更に、(B) 有機溶剤、(C) 架橋剤、(D) 酸発生剤を含有することを特徴とする請求項3乃至5のいずれか1項に記載の反射防止膜材料。

【請求項8】 (A) 低分子化合物に加えて、更に、(B) 有機溶剤、(C) 架橋剤、(D) 酸発生剤を含有することを特徴とする請求項6に記載の反射防止膜材料。

【請求項9】 請求項6の低分子化合物を含有することを特徴とする請求項7に記載の反射防止膜材料。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載の反射防止膜材料を基板上に塗布し、ベークして反射防止膜層を形成し、その上にフォトレジスト液を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜層を形成し、パターン回路領域に放射線を照射し、現像液で現像してレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でフォトレジスト層をマスクにして反射防止膜層及び下地基板を加工することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる反射防止膜材料として好適な、珪素原子を含む置換基を含有する化合物を主成分とする反射防止膜材料及びこれを用いた遠紫外線、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光(157nm)、Kr<sub>2</sub>エキシマレーザー光(146nm)、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザー光(126nm)露光に好適なレジストパターン形成方法及び基板への集積回路パターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。レジストパターン形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を

光源とする光露光が広く用いられており、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、64MビットDRAM加工方法の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用されるようになった。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256Mおよび1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィーが検討されてきている。

【0003】KrFリソグラフィーの初期の段階に於いて、色消しレンズ、あるいは反射光学系などと、ブロードバンド光との組み合わせのステッパーが開発された。しかし、色消しレンズあるいは非球面の反射光学系の精度が充分でなかったことから、単色光と屈折光学系レンズの組み合わせが主流になった。一般に、単一波長露光においては、入射する光と、基板からの反射光とが干渉し、定在波を発生することは古くからよく知られた現象である。また、基板の凹凸によって光が集光あるいは反射することによるハレーションと呼ばれる現象が起きることも知られている。定在波とハレーションは、どちらもパターンの線幅などの寸法変動や、形状の崩れなどを引き起こした。コヒーレントな単色光の使用は、短波長化とともに定在波やハレーションを更に増幅させた。このためハレーションや定在波を抑える方法として、レジストに吸光剤を入れる方法、レジスト上面、基板面に反射防止膜を敷く方法が提案された。しかし、前述の通り、近年の波長の短波長化と、微細化の進行とともに、定在波とハレーションがパターン寸法変動に及ぼす問題が深刻化し、吸光剤を入れる方法では対応できなくなった。

【0004】上層透過型反射防止膜は、原理的に定在波の低減だけに効果があり、ハレーションには効果がない。また、定在波を0にするための上層反射防止膜の屈折率は、レジストの屈折率の平方根が理想的であるとされ、KrFで用いられているポリヒドロキシスチレン系のレジストの屈折率1.8では、1.34が理想値であり、ArFに用いられている脂環族系アクリルレジスト屈折率1.6では、理想値が1.27である。このような低い屈折率を有する材料は、パーフルオロ系の材料に限定されるが、上層反射防止膜はアルカリ現像時に剥離が可能の方がプロセス的に有利であるため、水溶性材料であることが必要となる。非常に疎水性の高いパーフルオロ系材料を水溶性にするために、親水性置換基を導入すると、屈折率が増加し、KrFでは1.42前後、ArFにおいては1.5前後の値となる。このためKrFリソグラフィーで、0.20μm以下のパターンニングを行なう場合は、吸光剤と上層反射防止膜の組み合わせだけでは定在波の影響を抑えることができなくなってい

る。A r Fにおいては、前記理由により、上層反射防止膜の効果は殆ど期待できず、K r Fにおいても今後さらなる線幅の縮小により線幅の管理が厳しくなってくると、レジストの下地に反射防止膜を敷くことが重要になってくると考えられる。

【0005】レジストの下地の反射防止膜は、その下がポリシリコンやアルミニウムなどの高反射基板の場合では、最適な屈折率（ $n$  値）、吸光係数（ $k$  値）の材料を適切な膜厚に設定することによって、基板からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな効果を発揮することができる。例えば、レジストの屈折率が1.8として、露光波長248nm、 $n=1.5$ 、 $k=0.55$ 、膜厚55nmであれば、反射率が0.5%以下になる（図1参照）。しかし、下地に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。下地の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い50～60nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚の変動によって大きく反射率が変動する。反射防止膜材料に用いるベース樹脂の分子量を上げて段差上での膜厚変動を抑えコンフォーマル性を高めた材料が提案されているが（特開平10-69072）、ベース樹脂の分子量が高くなると、スピコート後にピンホールが発生しやすくなる問題や、ろ過できなくなるといった問題、経時的に粘度変動が生じ膜厚が変化するという問題、ノズルの先端に結晶物が析出するといった問題が生じ、また、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定されるといったこともあり万能ではない。

【0006】そこで、反射防止膜の膜厚を厚くして、膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい第2底辺以上の膜厚（100nm以上）を採用する方法が一般的に採られる。反射防止膜の下地が酸化膜や窒化膜などの透明膜で、さらにその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表面がCMPなどで平坦化されていたとしても、透明膜の膜厚が変動する。前述の通り、反射防止膜は光の干渉効果も使っているので反射防止膜の下地が透明膜で、しかも、膜厚が変動すると図1における最低反射膜の厚みが透明膜の膜厚分だけ $\lambda/2n$ （ $\lambda$ ：露光波長、 $n$ ：露光波長における透明膜の屈折率）の周期でずれることになる。反射防止膜の膜厚を、下地が反射膜の時の最低反射膜厚55nmに設定した場合、透明膜の膜厚変動によって反射率が高い部分が出現する。この場合、反射率を安定化するために、前述と同様反射防止膜の膜厚を100nm以上の厚膜にする必要がある。

【0007】反射防止膜の材料は、無機系と有機系に大別できる。無機系はSiON膜で、シランとアンモニアの混合ガスによるCVDなどで形成され、レジストに対するエッチング選択比が大きいと、レジストへのエッチングの負荷が小さい利点があるが、剥離が困難なため、適用できる場合に制限がある。また、塩基性基板で

あるため、ポジレジストではフッティング、ネガレジストではアンダーカットプロファイルになりやすいという欠点もある。有機系はスピコート可能でCVDやスパッタリングなどの特別な装置を必要としない点、レジストと同時に剥離可能な点、形状が素直で、レジストとの接着性も良好である点が利点であり、多くの有機材料をベースとした反射防止膜が提案された。例えば、特公平7-69611号公報記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂と吸光剤とからなるものや、米国特許第5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号公報記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂ベース型、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。これらの全ては、バインダーポリマーに吸光剤を添加、あるいはポリマーに置換基として導入する方法を採っている。しかし、吸光剤の多くが芳香族基、あるいは2重結合を有するため、吸光剤の添加によってドライエッチング耐性が高まり、レジストとのドライエッチング選択比がそれほど高くないという欠点がある。微細化が進行し、レジストの薄膜化にも拍車がかかっており、更に次世代のA r F露光に於いては、レジスト材料にアクリルまたは脂環族のポリマーを使うことになるため、レジストのエッチング耐性が低下する。更に、前述の通り、反射防止膜の膜厚もそれほど薄くできないという問題もある。このため、エッチングは深刻な問題であり、レジストに対してエッチング選択比の高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜が求められている。反射防止膜において最適な吸光係数は、屈折率の虚数部（ $k$  値）において0.5前後であることがシミュレーションから計算できるが、最適な吸光係数を与えるための吸光剤が検討されている。K r Fでは特にアントラセン型、A r Fではフェニル型が提案されている。しかし、これらのものは、前述の通り、優れたドライエッチング耐性を有する置換基でもあり、ダイをペンダントさせたポリマーバックボーンをアクリルなどのエッチング耐性の低いポリマーにした場合においても実用的には限界がある。一方、一般に、珪素を含む材料は、フロン系のガスを用いた酸化膜（SiO<sub>2</sub>）エッチング条件において、レジストに対して高い選択比が得られることが知られており、珪素原子を含む反射防止膜を用いることによってエッチングの選択比を飛躍的に高めることができると考えられるため、例えば、フェニル基がペンダントされたポリシランを骨格とするK r F露光用の反射防止膜が特開平11-60735で提案され高いエッチング選

択比が達成されているが未だ十分ではない。

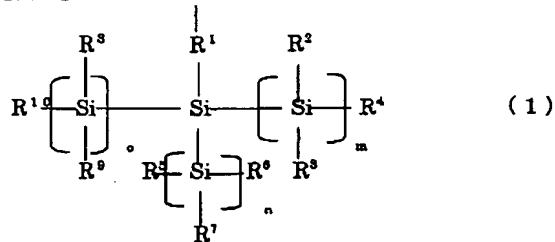
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題はレジストに対してエッチング選択比が更に高い、即ち、エッチングスピードが更に速い反射防止膜の材料を提供し、且つ、この反射防止膜材料を用いて基板上に反射防止膜層を形成するパターン形成方法を提供することにある。

【0009】

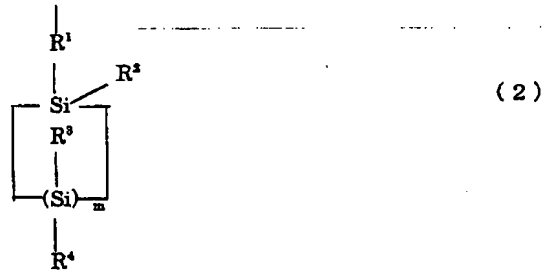
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、珪素—珪素σ結合を有する化合物が遠紫外領域から真空紫外領域、特に、ArF露光領域付近に強い吸収を有すること、即ち、ArF(193nm)においては、ポリシランほどの重合度がなくても珪素—珪素σ結合において十分な吸収を有することが可能であることに着目し、ジシラン、トリシラン、テトラシラン、ペンタシランなどのシラン類をペナントしたポリマーを反射防止膜材料に用いた結果、エッチング選択比の高い反射防止膜が得られ、また、パターンニング後のレジスト形状も良好であることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料である。

【化4】



30

【化5】



40

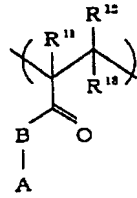
〔ここで、 $\text{R}^1$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^{10}$ は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数1~6のトリアルキルシリル基である。 $m$ は $0 \leq m \leq 10$ 、 $n$ は $0 \leq n \leq 10$ 、 $o$ は $0 \leq o \leq 10$ 、 $1 \leq (m+n+o) \leq 10$ である〕

【0010】更に、本発明は一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、カルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基のうちのいずれか1種または2種以上を有する化合物であって、これらの基の水素原子を、一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した化合物である反射防止膜材料であり、更に、本発明は一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、繰り返し単位を有する高分子化合物である反射防止膜材料であり、高分子化合物の繰り返し単位が下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)で表されるものである反射防止膜材料であり、更に、また前記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が分子量200~2,000の低分子化合物である反射防止膜材料である。

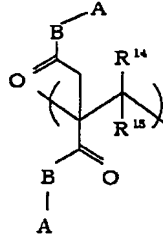
【0011】

【化6】

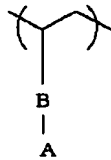
9



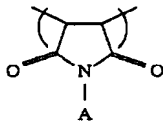
(3)



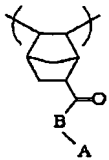
(4)



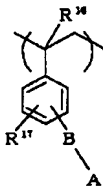
(5)



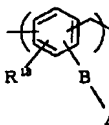
(6)



(7)



(8)



(9)

[ここで、Aは一般式(1)または(2)で示される置換基、Bは酸素原子または-NR'-基(R'は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基である)、R<sup>11</sup>~R<sup>16</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアル

キル基である。]

【0012】更に、本発明は(A)前記高分子化合物または低分子化合物、に加えて、(B)有機溶剤、(C)架橋剤、(D)酸発生剤からなる2種類の反射防止膜材料であり、更に、本発明は上記各反射防止膜材料を基板上に塗布し、反射防止膜層を形成し、その上にフォトレジスト層を形成し、レジストパターンを形成し、フォトレジスト層をマスクにして反射防止膜層および下地基板を加工することを特徴とするパターン形成方法である。

30

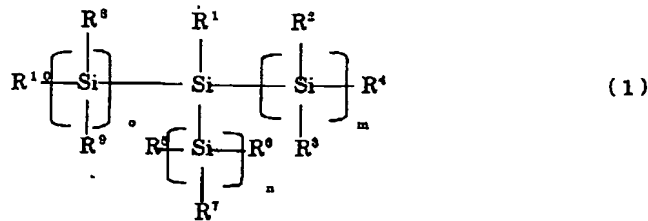
【0013】本発明の一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物はポリシランの合成より、遙かに合成結果の再現性、即ち、分子量、分散度、透過率の制御性が高く、コスト的にも圧倒的に有利である。シラン類をペンダントさせるポリマーとしては、ポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリビニルマレイミド、セルロース、アミロース、デキストラン、プルラン及びこれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されることはなく、ポリマーだけでなくモノマーやオリゴマーなどの低分子化合物にペンダントすることによっても高い効果を得ることができる。

40

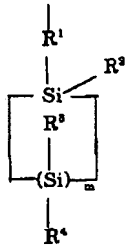
【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について更に詳しく説明する。本発明の反射防止膜材料は、下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とするものである。

【化7】



【化8】



【0015】一般式(1)、(2)において、 $\text{R}^1$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^{10}$ は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数1~6のトリアルキルシリル基である。 $m$ は $0 \leq m \leq 10$ 、 $n$ は $0 \leq n \leq 10$ 、 $o$ は $0 \leq o \leq 10$ 、 $1 \leq (m+n+o) \leq 10$ である]

【0016】本発明における一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物としては前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を挙げることができる。一般式(3)~(9)において、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ は水素原子またはメチル基を示す。 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -オクチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記一般式(3)~(9)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の具体例を例示すると、カルボキシ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有するポリメタアクリル酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリイタコン酸、ポリビニールアルコール、ポリマレイミド、ポリノルボルネンカルボン酸、ポリヒドロキシステレン、ノボラック樹脂等の官能基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した高分子化合物または、前記繰り返し単位を2種以上からなる共重合体を挙げることができる。

【0017】本発明の反射防止膜材料においては、高分子化合物の溶剤への溶解性を上げたり、密着性を上げるため、前記一般式(3)~(9)の繰り返し単位に加え

て、アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、 $N$ -メチルマレイミド、イタコン酸無水物、ビニールピロリドン、酢酸ビニール等を共重合させることが好ましい。この場合、共重合体における前記一般式(3)~(9)の繰り返し単位の比率は10~95モル%、好ましくは20~90モル%である。10モル%未満であると吸収が小さくなり、十分な反射防止効果を得ることができないし、95%を超えると成膜性に問題を生じることがある。

【0018】本発明においては、前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物の他に、セルロース、アミロース、プルラン、デキストラン等のアルコール性水素基の水素原子を、前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した多糖類を使用することができる。この場合、前記一般式(1)または(2)で表される置換基による好ましい置換度は10~95モル%であり、より好ましくは20~90モル%である。

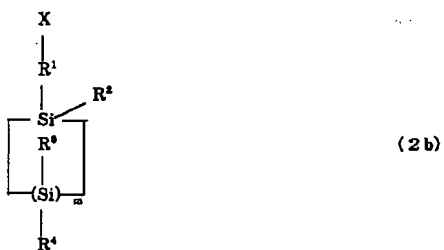
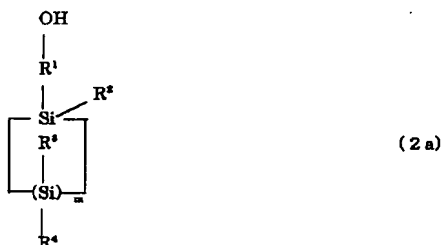
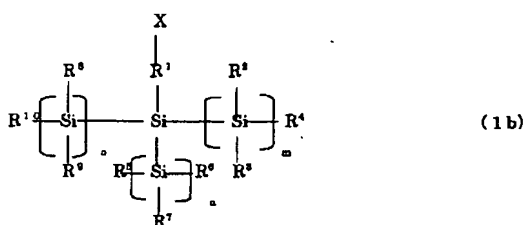
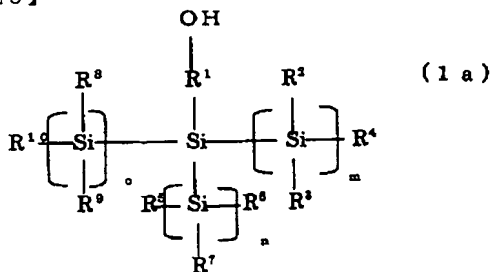
【0019】本発明においては、更に、一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物として、カルボキシ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有する分子量200~2000の低分子化合物の官能基の水素原子を一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した低分子化合物を使用することもできる。これらの低分子化合物の具体例を示すと、フェノール、ヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン、カテコール、ピロガロール、コール酸、アダマンタンカルボン酸等の水酸基またはカルボキシ基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した化合物を挙げることができる。

【0020】本発明における一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物の製造方法としては、例えば、下記に示す方法を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物は、これらの単位を与えるカルボキシ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有するモノマーまたはこれらの官能基の一部をハロゲン原子で置換したモノマーと、下記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または下記一般式(2a)ま

たは(2b)で表される化合物を反応させることにより、前記一般式(1)または(2)で表される置換基を有するモノマーを得た後、これらのモノマーを重合することにより得ることができる。

【0021】

【化9】



「上記一般式(1a)、(1b)、(2a)、(2b)において、R<sup>1</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R<sup>2</sup>~R<sup>10</sup>は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数1~6のトリアルキルシリル基である。Xはハロゲン原子、mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である。」

これらモノマーの重合法は、一般的には、上記モノマー類及び必要に応じ前述の溶解性や密着性を上げるためのモノマー類、更に後述する架橋を促進するため水酸基、アミノ基を含有するモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱或いは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(或いは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによって支配される。本発明においては、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)などのラジカル反応開始剤によるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)により、常法に従って行うことができる。

【0022】また、前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物は、次の方法によっても得ることができる。即ち、前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を与えるカルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有するモノマーを上記の方法で重合して、これらの官能基を有する高分子化合物を得た後、これと前記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または前記一般式(2a)または(2b)で表される化合物とを反応させることによっても得ることができる。

【0023】本発明におけるセルロース、アミロース、プルラン、デキストランなどの多糖類のアルコール性水酸基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した多糖類は、上記と同様に、これらの多糖類と一般式(1a)または(1b)で表される化合物または一般式(2a)または(2b)で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。更にまた、本発明におけるカルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有する分子量200~2000の低分子量化合物も、上記と同様前記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または一般式(2a)または(2b)で表される化合物を用いることにより得ることができる。

【0024】反射防止膜に要求される性能の一つとして、レジストとのインターミキシングがないこと、レジスト層への低分子成分の拡散がないことが挙げられる[Proc. SPIE Vol. 2195, 225~229(1994)]。これらを防止するために、一般的に反射防止膜のスピンコート後のベークで熱架橋するという方法が採られている。そのため、反射防止膜材料の成分として架橋剤を添加する場合、ポリマーに架橋性の置換基を導入する方法がとられることがある。

【0025】本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列挙すると、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換され



たメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物を挙げることができる。これらは添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。

【0026】前記諸化合物のうち、エポキシ化合物を例示すると、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが例示される。メラミン化合物を具体的に例示すると、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1から5個がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物が挙げられる。グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~3個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物およびその混合物が挙げられる。グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~3個がメトキシメチル基化した化合物、またはその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~3個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物

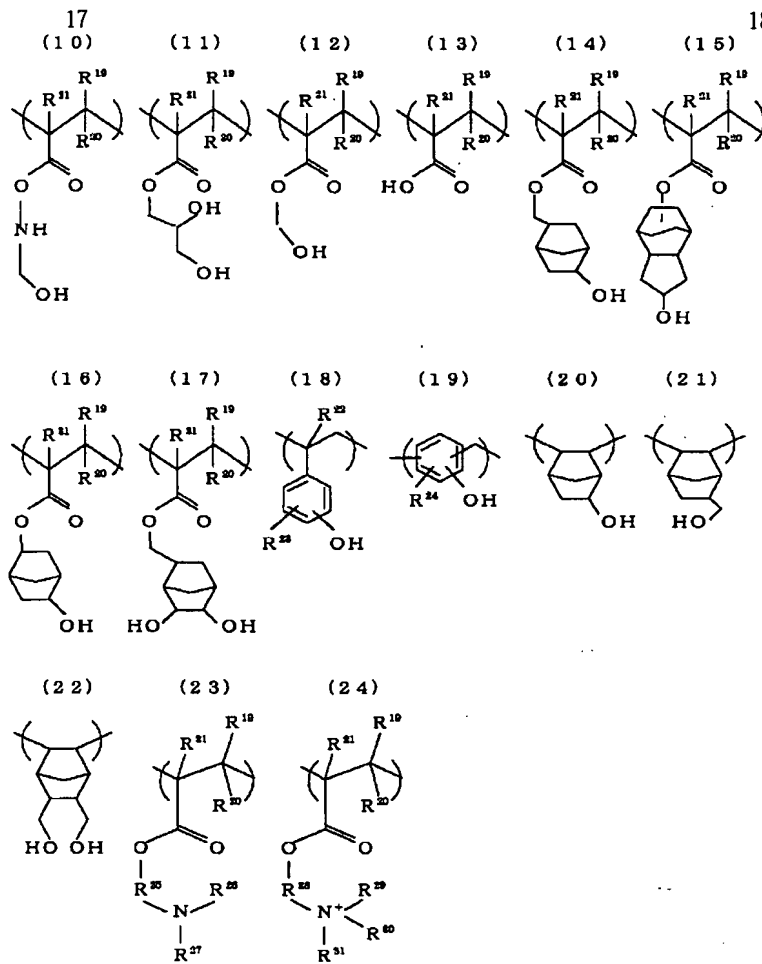
が挙げられる。ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1~3個のメチロール基がメトキシメチル基化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-エポキシプロパンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

【0027】本発明における架橋剤の配合量は、全樹脂分100重量部に対して5~50重量部が好ましく、特に10~40重量部が好ましい。5重量部未満であるとレジストとミキシングを起こす場合があり、50重量部を超えると反射防止効果が低下したり、架橋後の膜にひび割れが入ることがある。

【0028】また、本発明においては、架橋剤と反応することによって架橋を促進する水酸基を有する添加剤を添加して、あるいは水酸基やアミノ基含有ポリマー成分を共重合により、本発明の高分子化合物に導入することもできる。水酸基を有する添加剤としては、各種多価アルコール、フェノール低核体が挙げられる。水酸基またはアミノ基含有ポリマー成分としては、下記一般式(10)から(24)を挙げることができる。

【0029】

【化10】



[ここで、 $R^{19} \sim R^{24}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{29} \sim R^{31}$  は同一または互いに異なる水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基、 $R^{25}$ ,  $R^{28}$  は炭素原子数1~4の2価の炭化水素基である。]

【0030】本発明においては、熱による架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射\*

( $R^{32}$ ),  $M^+$ ,  $K^+$

(但し、 $R^{28}$  は炭素数1~12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭数6~12のアリール基または炭素数7~12のアラルキル基を表し、 $M^+$  はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $K^+$  は非求核性対向イオンを表し、bは2または3である。)

【0031】ここで、 $R^{28}$  のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェ

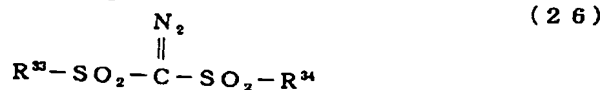
\* によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。酸発生剤としては、下記一般式(25)のオニウム塩、式(26)のジアゾメタン誘導体、式(27)のグリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

(25)

ニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^+$  の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフェート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

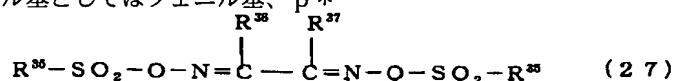
【0032】

【化11】



(但し、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基またはハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基またはハロゲン化アリール基または炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

$\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 $\text{p}^*$



(但し、 $\text{R}^{35}$ 、 $\text{R}^{36}$ 、 $\text{R}^{37}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基またはハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基またはハロゲン化アリール基または炭素数7～12のアラルキル基を表す。また $\text{R}^{36}$ 、 $\text{R}^{37}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $\text{R}^{36}$ 、 $\text{R}^{37}$ はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)  $\text{R}^{35}$ 、 $\text{R}^{36}$ 、 $\text{R}^{37}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $\text{R}^{36}$ 、 $\text{R}^{37}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0034】上記酸発生剤として具体例を列举すると、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸( $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸( $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸( $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス( $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス( $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル)スルホニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸( $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸ビス( $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸トリス( $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリ

\*-メトキシフェニル基、 $\text{m}$ -メトキシフェニル基、 $\text{o}$ -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 $\text{p-tert}$ -ブトキシフェニル基、 $\text{m-tert}$ -ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4- $\text{tert}$ -ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0033】

【化12】

フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、 $\text{p}$ -トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $\text{p}$ -トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $\text{n}$ -ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $\text{sec}$ -ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $\text{n}$ -プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $\text{tert}$ -ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $\text{n}$ -アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $\text{sec}$ -アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $\text{tert}$ -アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-( $\text{tert}$ -ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-( $\text{tert}$ -アミルスルホニル)ジアゾメタン、1- $\text{tert}$ -アミルスルホニル-1-( $\text{tert}$ -ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- $\text{o-o}$ ( $\text{p}$ -トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{o-o}$ ( $\text{p}$ -トルエンスルホ

ニル) - $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (p-  
 ートルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリ  
 オキシム、ビス- $\text{o}$ - (p-ートルエンスルホニル) -2,  
 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (p-  
 ートルエンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジ  
 オングリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (n-ブタンスルホニ  
 ル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (n-ブ  
 タンスルホニル) - $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス  
 - $\text{o}$ - (n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジシクロヘキシ  
 ルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (n-ブタンスルホニル) 10  
 -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- $\text{o}$ -  
 (n-ブタンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペン  
 タンジオングリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (メタンスルホニ  
 ル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (トリフ  
 ルオロメタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス- $\text{o}$ - (1, 1, 1-トリフルオロエタンスル  
 ホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (t  
 e r t-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス- $\text{o}$ - (パーフルオロオクタンスルホニル) -  
 $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (シクロヘキサ  
 20 スルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ -  
 (ベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス- $\text{o}$ - (p-フルオロベンゼンスルホニル) -  
 $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (p-tert-  
 ーブチルベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス- $\text{o}$ - (キシレンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチ  
 ルグリオキシム、ビス- $\text{o}$ - (カンファースルホニル)  
 - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、  
 2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-ートルエン  
 スルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2  
 30 - (p-ートルエンスルホニル) プロパン等の $\beta$ -ケトス  
 ルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキ  
 シルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-ートルエン  
 スルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-ートルエン  
 スルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベン  
 ジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタ  
 スルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリ  
 フルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2,  
 3-トリス (p-ートルエンスルホニルオキシ) ベンゼ  
 ン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-  
 イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシ  
 40 レート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイ  
 ミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-  
 ジカルボキシイミド-イル- $n$ -ブチルスルホネート  
 等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げら  
 れるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェ  
 ニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン  
 酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスル  
 ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ  
 ス (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスル  
 ホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼン  
 スルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-ートル  
 エンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロ  
 ヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イ  
 ソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s  
 e c-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス  
 (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス  
 (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス  
 (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジ  
 アゾメタン誘導体、ビス- $\text{o}$ - (p-ートルエン  
 スルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス  
 - $\text{o}$ - (n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチル  
 グリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ま  
 しく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種  
 を単独でまたは2種以上を組み合わせるこ  
 ともできる。

【0035】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100  
 重量部に対して0. 2~15重量部が好ましく、特  
 に0. 5~8重量部とすることが好ましい。0. 2重  
 量部未満であると露光時の酸発生量が少なく  
 架橋効率が劣る場合があり、15重量部を超  
 えると保存安定性が劣化する場合がある。

【0036】更に、反射防止膜の保存安定性を向  
 上させ、あるいはポジ型レジストでアンダー  
 カットプロファイルになったときのパターン  
 矯正をする目的で塩基性化合物を添加するこ  
 ともできる。このような塩基性化合物として  
 は、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン  
 類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素  
 環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素  
 化合物、スルホニル基を有する含窒素化合  
 物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、  
 ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合  
 物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘  
 導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特  
 に脂肪族アミンが好適に用いられる。上記  
 塩基性化合物として具体例を列挙すると、  
 第一級の脂肪族アミン類として、アンモニ  
 ア、メチルアミン、エチルアミン、 $n$ -  
 プロピルアミン、イソプロピルアミン、 $n$ -  
 ブチルアミン、イソブチルアミン、s  
 e c-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、  
 tert-アミルアミン、シクロペンチルアミ  
 ン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミ  
 ン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、  
 ノニルアミン、デシルアミン、ドデシル  
 アミン、セチルアミン、メチレンジアミ  
 ン、エチレンジアミン、テトラエチレン  
 ペンタミン等が例示され、第二級の脂肪  
 族アミン類として、ジメチルアミン、ジ  
 エチルアミン、ジ- $n$ -プロピルアミン、  
 ジイソプロピルアミン、ジ- $n$ -ブチル  
 アミン、ジイソブチルアミン、ジ-s  
 e c-ブチルアミン、ジペンチルアミン、  
 ジシクロペンチルアミン等が例示され、  
 第三級の脂肪族アミン類として、トリメ  
 チルアミン、トリエチルアミン、トリ-  
 $n$ -プロピルアミン、トリイソプロピル  
 アミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリイ  
 ソブチルアミン、トリ-s  
 e c-ブチルアミン、トリtert-ブチル  
 アミン、トリアミルアミン、トリシクロ  
 ペンチルアミン、トリヘキシルアミン、  
 トリシクロヘキシルアミン、トリヘプ  
 チルアミン、トリオクチルアミン、トリ  
 ノニルアミン、トリデシルアミン、トリ  
 ドデシルアミン、トリセチルアミン、ト  
 リメチレンジアミン、トリエチレンジア  
 ミン、トリテトラエチレンペンタミン  
 等が例示される。

【0037】また、反射防止膜の保存安定性を  
 向上させるために、上記塩基性化合物に加  
 えて、上記酸発生剤と反応して酸発生剤の  
 作用を抑制する化合物を添加することも可  
 能である。このような化合物としては、  
 第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン  
 類、混成アミン類、芳香族アミン類、複  
 素環アミン類、カルボキシ基を有する含  
 窒素化合物、スルホニル基を有する含窒  
 素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素  
 化合物、ヒドロキシフェニル基を有する  
 含窒素化合物、アルコール性含窒素化合  
 物、アミド誘導体、イミド誘導体等が  
 挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適  
 に用いられる。上記塩基性化合物として  
 具体例を列挙すると、第一級の脂肪族  
 アミン類として、アンモニア、メチルア  
 ミン、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミ  
 ン、イソプロピルアミン、 $n$ -ブチル  
 アミン、イソブチルアミン、s  
 e c-ブチルアミン、tert-ブチルアミ  
 ン、tert-アミルアミン、シクロペンチ  
 ルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキ  
 シルアミン、ヘプチルアミン、オクチル  
 アミン、ノニルアミン、デシルアミン、  
 ドデシルアミン、セチルアミン、メチレ  
 ンジアミン、エチレンジアミン、テトラ  
 エチレンペンタミン等が例示され、第二  
 級の脂肪族アミン類として、ジメチルア  
 ミン、ジエチルアミン、ジ- $n$ -プロピ  
 ルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-  
 $n$ -ブチルアミン、ジイソブチルアミン、  
 ジ-s  
 e c-ブチルアミン、ジペンチルアミン、  
 ジシクロペンチルアミン等が例示され、  
 第三級の脂肪族アミン類として、トリメ  
 チルアミン、トリエチルアミン、トリ-  
 $n$ -プロピルアミン、トリイソプロピル  
 アミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリイ  
 ソブチルアミン、トリ-s  
 e c-ブチルアミン、トリtert-ブチル  
 アミン、トリアミルアミン、トリシクロ  
 ペンチルアミン、トリヘキシルアミン、  
 トリシクロヘキシルアミン、トリヘプ  
 チルアミン、トリオクチルアミン、トリ  
 ノニルアミン、トリデシルアミン、トリ  
 ドデシルアミン、トリセチルアミン、ト  
 リメチレンジアミン、トリエチレンジア  
 ミン、トリテトラエチレンペンタミン  
 等が例示される。

ンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N、N-ジメチルメチレンジアミン、N、N-ジメチルエチレンジアミン、N、N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルメチレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0037】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2，4-ジニトロアニリン、2，6-ジニトロアニリン、3，5-ジニトロアニリン、N、N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2，4-ジメチルピロール、2，5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリ

ジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-（1-エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1，10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0038】更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2，4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2，2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、2-（2-ヒドロキシエチル）ピリジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、1-[2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-（2-ヒドロキシエチル）ピロリジン、1-（2-ヒドロキシエチル）-2-ピロリジノン、3-ピペリジノー1，2-プロパンジオール、3-ピロリジノー1，2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-（2-ヒドロキシエチル）フタルイミド、N-（2-ヒドロキシエチル）イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホ

ルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0039】本発明の反射防止膜材料において使用可能な有機溶剤としては前記の珪素原子を含む置換基を含有する化合物、酸発生剤、架橋剤、架橋促進添加剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。その具体例を列挙すると、シクロヘキサノン、メチル-2-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸\*

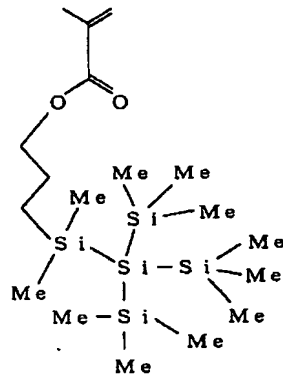
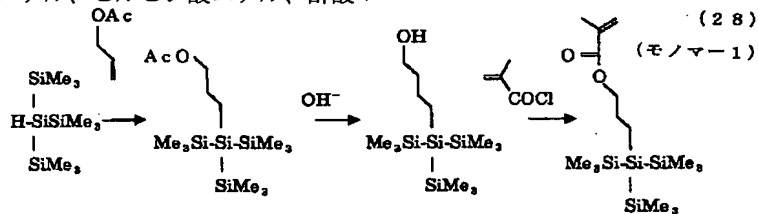
\*ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合使用できるがこれらに限定されるものではない。本発明においては、これら有機溶剤の中でもジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。溶剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して500~10,000重量部が好ましく、特に1,000~5,000重量部とすることが好ましい。

【0040】

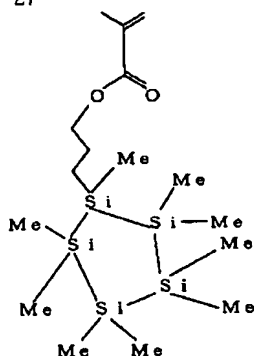
【実施例】以下、合成例、重合例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。（以下の化学式中のMeはメチル基を示す）

20 【0041】（珪素含有モノマー1~3の合成）

【化13】



27



下記合成方法に従ってトリス(トリメチルシリル)シランを出発物質として珪素含有モノマーの1、3-トリス(トリメチルシリル)シリルプロピルメタクリレートを合成しこれをモノマー1とした。モノマー1の出発原料のトリス(トリメチルシリル)シランをジメチルトリス(トリメチルシリル)シランに変えて珪素含有モノマー2、ノナメチルシクロペンタシランに変えて珪素含有モノマー3を合成した。

#### 【0042】(重合例)

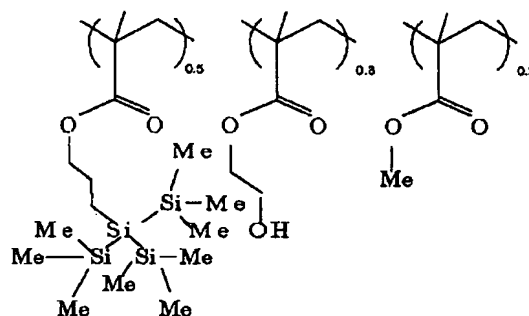
(ポリマー1～ポリマー5の重合) 500ccのフラスコ中で上記モノマー1を30g、ヒドロキシエチルメタクリレート10g、メチルメタクリレート5gをトルエン120ミリリットルに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNの0.74gを仕込み、60℃まで昇温させて24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製する為に、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に、得られたポリマーをアセトンに溶かし、メタノール5リットル中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた23gの白色重合体の $\eta_{inh}$ -3-トリス(トリメチルシリル)シリルプロピルメタクリレート- $\eta_{inh}$ -ヒドロキシエチルメタクリレート- $\eta_{inh}$ -メチルメタクリレートは光散乱法により重量平均分子量が9,800g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.90の重合体であることが確認できた。また、ポリマー1の重合法におけるモノマー1をモノマー2に変えた以外は全て同様の方法でポリマー2を得た。また、ポリマー1の重合法におけるモノマー1をモノマー3に変えた以外は全て同様の方法でポリマー3を得た。ポリマー1の重合法におけるモノマー1とヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレートの仕込み比率を変えた以外は全て同様の方法でポリマー4および5を得た。

#### 【0043】

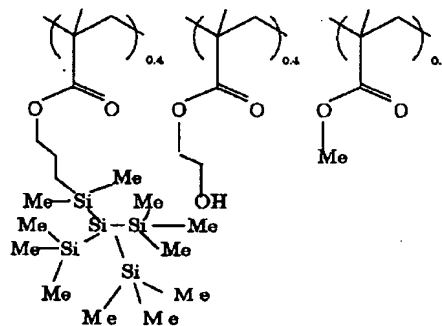
#### 【化14】(ポリマー1～ポリマー5)

(30)  
(モノマー3)

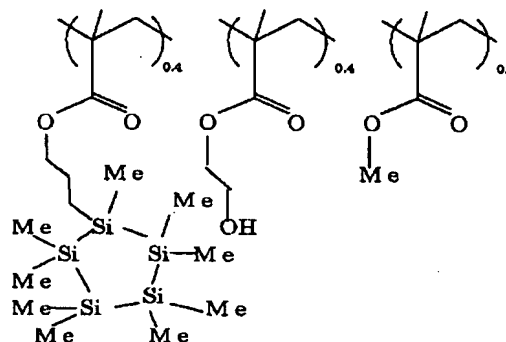
(ポリマー1)



(ポリマー2)



(ポリマー3)

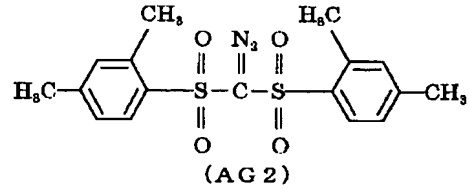


し、ポジ型のパターンを得た。得られたパターンの0.15  $\mu\text{m}$  L/Sのパターン形状を観察し、基板付近で掘引きやアンダーカット、インターミキシング現象が起きておらず、矩形のパターンが得られていることを確認した。

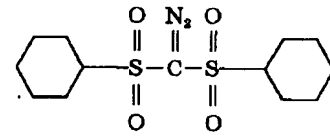
【0045】

【化15】

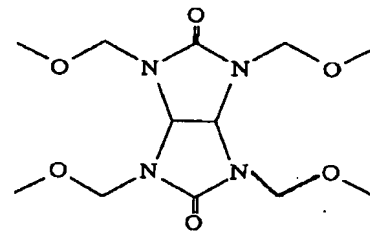
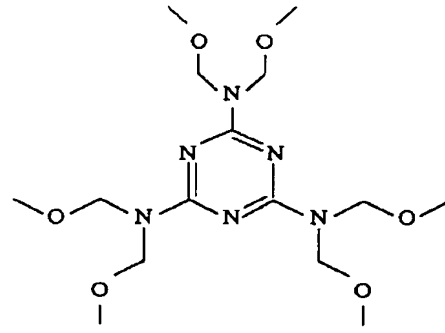
(AG1)



(CR1)

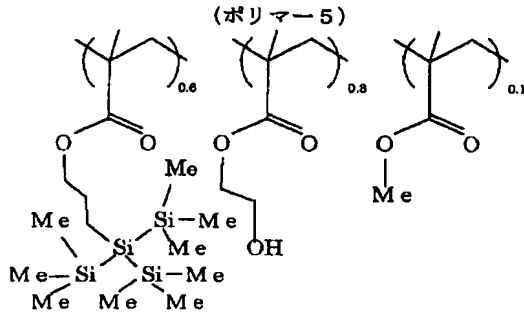
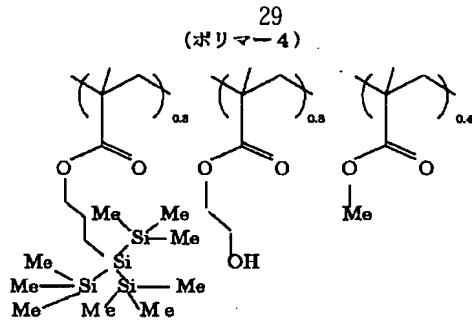


(CR2)



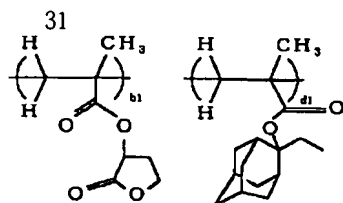
【0046】

【化16】



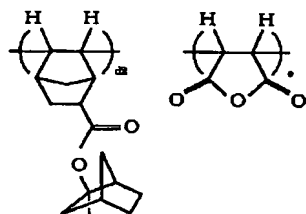
【0044】(実施例)ポリマー1～ポリマー5で示されるシリコンポリマー、AG1、2(化15参照)で示される酸発生剤、CR1、2(化15参照)で示される架橋剤をFC-430(住友スリーエム社製)0.01重量%を含む溶媒中に表1に示す割合で溶解させ、0.1  $\mu\text{m}$ の弗素樹脂製のフィルターでろ過することによって反射防止膜溶液をそれぞれ調製した。反射防止膜溶液をシリコン基板上に塗布して100℃で60秒間、200℃で90秒間、100℃で60秒間の順で、ベークして膜厚100nmの反射防止膜を形成した(以下BARC1～7と略称する)。ソープラ社の分光エリプソメーターで波長193nmにおけるBARC1～7の屈折率(n, k)を求め結果を表1に示した。次に表2に示す組成でArF用レジストポリマー1～3(化16参照)、酸発生剤PAG1(化16参照)、塩基添加剤、溶媒からなるArF用レジスト液1～3を調製した。このレジスト液を上記反射防止膜BARC1～7が形成されているシリコン基板上に塗布して、100℃で60秒間ベークし、膜厚350nmのレジスト膜層を形成した。次いで、ArF小フィールド露光装置(ニコン社製;NA0.55,  $\sigma$ 0.8)で露光し、110℃で90秒間ベーク(PEB)し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で現像





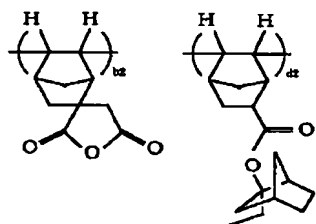
(ArF Resist Polymer 1)

(b1=0.40, d1=0.40, Mw=8,800)



(ArF Resist Polymer 2)

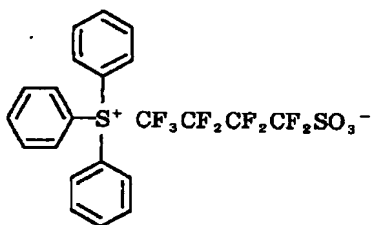
(d2=0.50, e=0.50, Mw=8,300)



(ArF Resist Polymer 3)

(b2=0.40, d2=0.60, Mw=18,300)

PAG 1



【0047】次いでドライエッチング耐性のテストを行  
った。先ず、前記屈折率測定に用いたものと同じ反射防  
止膜（BARC 1～7）を作製し、また、前記と同様に  
表2に示す組成でレジスト液を調製し、これらの反射防  
止膜及びレジスト膜のCHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>系ガスでのエッチ

ング試験として、東京エレクトロン株式会社製ドライエ  
ッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後  
の反射防止膜及びレジストの膜厚差を測定し、結果を表  
3に示した。エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40 Pa
RFパワー	1,300 W
ギャップ	9 mm
CHF <sub>3</sub> ガス流量	30 ml/min
CF <sub>4</sub> ガス流量	30 ml/min
Arガス流量	100 ml/min
時間	10 sec

【0048】

【表1】

## 反射防止膜組成と屈折率

No.	ポリマー (重量部)	架橋剤 (重量部)	酸発生 剤(重量 部)	溶媒 (重量部)	波長193nmにおける 屈折率	
					n 値	k 値
B A R C 1	ポリマー1 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40
B A R C 2	ポリマー2 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.82	0.45
B A R C 3	ポリマー3 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.84	0.52
B A R C 4	ポリマー4 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.82	0.51
B A R C 5	ポリマー5 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.79	0.32
B A R C 6	ポリマー1 (4.0)	CR 2 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40
B A R C 7	ポリマー1 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 2 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0049】

\* \* 【表2】

## レジスト組成

レジスト液	ポリマー(重量部)	酸発生剤(重量部)	塩基(重量部)	溶媒(重量部)
レジスト1	ArFレジストポリマー1 (100)	PAG1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA(6,000)
レジスト2	ArFレジストポリマー2 (100)	PAG1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA(6,000)
レジスト3	ArFレジストポリマー3 (100)	PAG1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA(6,000)

【0050】

【表3】

## ドライエッチング速度

反射防止膜、レジスト膜 No.	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/sec.)
BARC 1	8
BARC 2	7
BARC 3	10
BARC 4	12
BARC 5	7
BARC 6	8
BARC 7	7
レジスト 1	4
レジスト 2	3
レジスト 3	3

【0051】表1、3に示すように、何れのBARCも屈折率のk値が0.3以上で、十分な反射防止効果を發揮できるだけの吸光係数であり、ドライエッチングの速度もレジストに比べて十分に速い速度である。また、パターンニング後のレジスト形状も良好であることが認められた。

【0052】

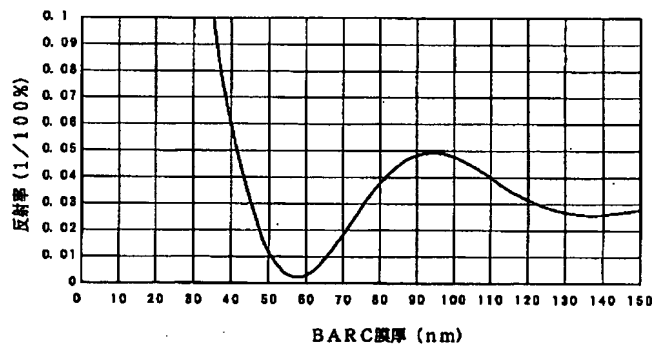
【発明の効果】本発明により、レジストに対してエッチ\*

ング選択比の高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜が得られ、この反射防止膜は十分な反射防止効果を發揮できるだけの吸光係数を有し、また、パターンニング後のレジスト形状も良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 1/08  
3/14  
5/00  
43/04  
63/00

識別記号

F I

C08L 1/08  
3/14  
5/00  
43/04  
63/00

ターマコード (参考)

4 J 1 0 0  
5 F 0 4 6

Z

C O 9 K 3/00  
 G O 2 B 1/04  
 1/11  
 G O 3 F 7/004 5 0 6  
 7/075 5 0 1  
 5 2 1  
 7/40 5 2 1  
 H O 1 L 21/027

C O 9 K 3/00 U  
 G O 2 B 1/04  
 G O 3 F 7/004 5 0 6  
 7/075 5 0 1  
 5 2 1  
 7/40 5 2 1  
 G O 2 B 1/10 A  
 H O 1 L 21/30 5 7 4

- (72)発明者 長谷川 幸士  
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
 内  
 (72)発明者 渡辺 武  
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
 内  
 (72)発明者 久保田 透  
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
 内  
 (72)発明者 清森 歩  
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
 内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA09 AB16 AC04 AC08  
 CC03 CC17 CC20 DA34 EA10  
 FA41  
 2H096 AA25 AA30 CA06 HA23 LA30  
 2K009 AA04 BB04 CC42 DD02  
 4H049 VN01 VP05 VQ30 VQ76 VQ84  
 VR22 VR23 VS02 VS28 VU20  
 4J002 AB001 BQ001 CD012 CD142  
 EB117 ED026 ET016 EU027  
 EU106 EU186 EV217 EV247  
 EV257 EV297 FD142 FD146  
 FD157 GH01  
 4J100 AB07P AE09P AL08P AL39P  
 AM21P AM47P AN04P AR11P  
 BA15P BA34P BA80P CA01  
 JA01  
 5F046 PA07

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-107938

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

G03F	7/11
C07F	7/08
C07F	7/21
C08F	30/08
C08K	5/00
C08L	1/08
C08L	3/14
C08L	5/00
C08L	43/04
C08L	63/00
C09K	3/00
G02B	1/04
G02B	1/11
G03F	7/004
G03F	7/075
G03F	7/40
H01L	21/027

(21)Application number : 2000-300650

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

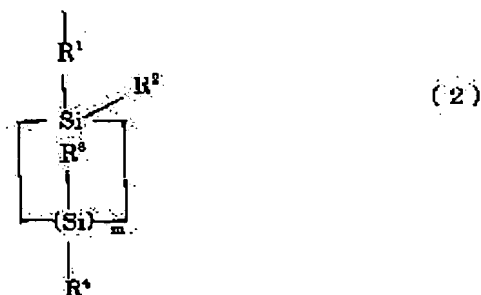
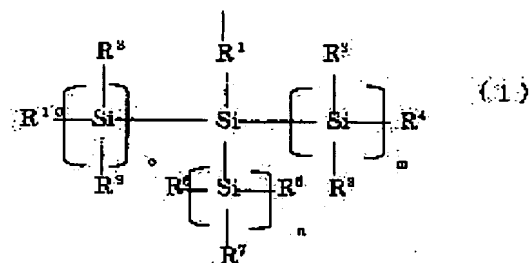
(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN  
KANOU TAKESHI  
HASEGAWA KOJI  
WATANABE TAKESHI  
KUBOTA TORU  
KIYOMORI AYUMI

## (54) ANTIREFLECTION FILM MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an antireflection film material having a high etching selectivity ratio to a resist, that is, a high etching speed and to provide a pattern forming method by which an antireflection film layer is formed on a substrate using the antireflection film material.

**SOLUTION:** The antireflection film material contains a compound having a substituent of formula (1) or (2) [where R1 is a 1-10C linear, branched or cyclic alkylene; R2-R10 are each H, a 1-20C linear, branched or cyclic optionally fluorine substituted alkyl, a 6-20C aryl or a 1-6C trialkylsilyl; 0 ≤ m ≤ 10; 0 ≤ n ≤ 10; 0 ≤ o ≤ 10 and 1 ≤ (m+n+o) ≤ 10].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2003  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

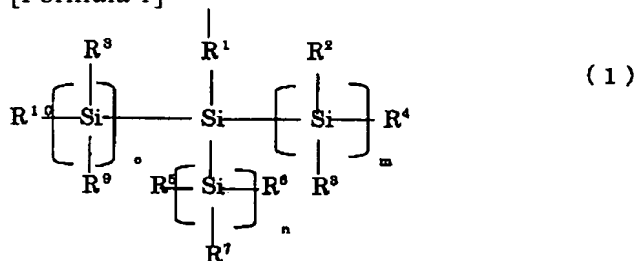
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

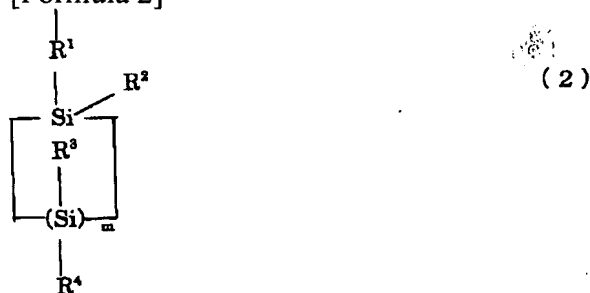
[Claim(s)]

[Claim 1] The antireflection film ingredient characterized by containing the compound which has the substituent expressed with the following general formula (1) or (2).

[Formula 1]



[Formula 2]

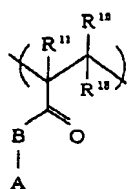


[-- they are the alkyl group by which R1 may be permuted and the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, the letter of branching or an annular alkylene group, and R2-R10 may be permuted here by the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1-20, the letter of branching, or the annular fluorine atom, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the trialkylsilyl group of carbon numbers 1-6. m is [ 0<=n<=10 and o of 0<=m<=10 and n ] 0<=o<=10 and 1 <=(m+n+o) <=10 --] -- [Claim 2] The antireflection film ingredient according to claim 1 which the compound which has the substituent expressed with a general formula (1) or (2) is a compound which has any one sort in a carboxyl group, a carboxylic-acid amide group, a sulfone radical, a sulfonic-acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or the amino group, or two sorts or more, and is characterized by permuting the hydrogen atom of these radicals by the substituent expressed with a general formula (1) or (2).

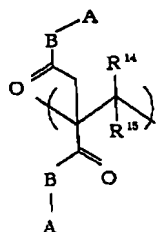
[Claim 3] The antireflection film ingredient according to claim 1 characterized by the compound which has the substituent expressed with a general formula (1) or (2) being a high molecular compound which has a repeat unit.

[Claim 4] The antireflection film ingredient according to claim 3 characterized by being what the repeat unit of a high molecular compound expressed with the following general formula (3), (4), (5), (6), (7), (8), or (9) to.

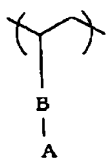
[Formula 3]



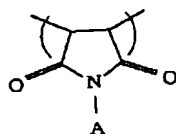
(3)



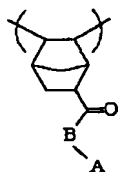
(4)



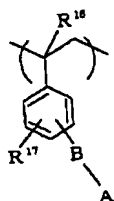
(5)



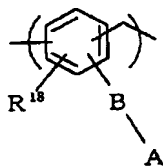
(6)



(7)



(8)



(9)

[-- the substituent and B to which A is expressed with a general formula (1) or (2) show an oxygen atom or a -NR-radical (it is the alkyl group of R, \*\*\*\*\*, and the carbon atomic numbers 1-4) here, R11-R16 show a hydrogen atom or a methyl group, and R17 and R18 are the shape of a hydrogen atom or a straight chain of carbon numbers 1-8, a letter of branching, and an annular alkyl group.] [Claim 5] The antireflection film ingredient according to claim 3 characterized by being a kind in the polysaccharide whose high molecular compound is a cellulose, an amylose, a pullulan, or a dextran.



[Claim 6] The antireflection film ingredient according to claim 1 with which the compound which has the substituent expressed with a general formula (1) or (2) is characterized by being the low molecular weight compound of molecular weight 200-2,000.

[Claim 7] (A) An antireflection film ingredient given in claim 3 which is further characterized by containing the (B) organic solvent, the (C) cross linking agent, and the (D) acid generator in addition to a high molecular compound thru/or any 1 term of 5.

[Claim 8] (A) The antireflection film ingredient according to claim 6 which is further characterized by containing the (B) organic solvent, the (C) cross linking agent, and the (D) acid generator in addition to a low molecular weight compound.

[Claim 9] The antireflection film ingredient according to claim 7 characterized by containing the low molecular weight compound of claim 6.

[Claim 10] The pattern formation approach characterized by irradiating a radiation to a pattern circuit field, developing negatives with a developer, forming [ the antireflection-film ingredient of a publication, form an acid-resisting membrane layer, on it apply and prebake photoresist liquid, to form a photoresist membrane layer, ] a resist pattern, using a photoresist layer as a mask with a dry etching system, and processing an acid-resisting membrane layer and a substrate substrate. [ any 1 term of claims 1-9 ] [ on a substrate ] [ apply and ]

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the suitable resist pattern formation approach for the far ultraviolet rays and ArF excimer laser light (193nm) using the antireflection film ingredient and this which use as a principal component the compound containing the substituent containing a silicon atom suitable as an antireflection film ingredient used for micro processing in production processes, such as a semiconductor device, F2 excimer-laser light (157nm), Kr2 excimer-laser light (146nm), and Ar2 excimer-laser light (126nm) exposure, and the integrated-circuit pattern formation approach to a substrate.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** While detailed-ization of a pattern rule is called for with high integration and high-speed-izing of LSI in recent years, in the optical exposure used as a current general-purpose technique, the limitation of the essential resolution originating in the wavelength of the light source is approached. As an exposure light used in the case of resist pattern formation, the optical exposure which makes the light source g line (436nm) or i line (365nm) of a mercury-vapor lamp is used widely, and has been confirmed as a means for the further detailed-izing by the approach of short-wavelength-izing exposure light. For this reason, instead of i line (365nm), the KrF excimer laser (248nm) of short wavelength came to be used for the mass-production process of the 64 M bit DRAM processing approach as the exposure light source. However, the light source of short wavelength is needed more for manufacture of degree-of-integration 256M and DRAM beyond 1G which need a still more detailed processing technique (a processing dimension is 0.2 micrometers or less), and the lithography especially using an ArF excimer laser (193nm) has been examined.

**[0003]** In the phase in early stages of KrF lithography, the stepper of the combination of an achromatic lens or a reflecting optical system, and broadband light was developed. However, since the precision of the catoptric system of an achromatic lens or the aspheric surface was not enough, the homogeneous light and the combination of a dioptric-system lens became in use. The light which carries out incidence, and the reflected light from a substrate interfering in single wavelength exposure generally, and generating a standing wave is the phenomenon known well for many years. Moreover, it is also known that the phenomenon called the halation by light condensed or reflecting with the irregularity of a substrate will occur. Both of standing waves and halation caused dimension fluctuation of the line breadth of a pattern etc., collapse of a configuration, etc. Use of the coherent homogeneous light made a standing wave and halation amplify further with short wavelength-ization. For this reason, the method of covering with an antireflection film the approach of putting an extinction agent into a resist, a resist top face, and a substrate side, as an approach of stopping halation and a standing wave was proposed. The problem which a standing wave and halation exert on pattern dimension fluctuation aggravated with advance of short-wavelength-izing of wavelength in recent years, and detailed-izing, and it became impossible however, to correspond by the approach of putting in an extinction agent, as above-mentioned.

**[0004]** The upper transparency mold antireflection film has effectiveness only in reduction of a standing wave theoretically, and there is no effectiveness in halation. Moreover, in the alicycle group system acrylic resist refractive index 1.6 with which 1.34 is ideal value and is used for ArF in the refractive index 1.8 of the resist of the polyhydroxy styrene system, which is made ideal [ the refractive index of the upper antireflection film for setting a standing wave to 0 / the square root of the refractive index of a resist ], and is used by KrF, ideal value is 1.27. Although the ingredient which has such a low refractive index is limited to the ingredient of a perfluoro system, it is needed that the upper antireflection film is a water-soluble ingredient at the time of alkali development since the direction which can exfoliate is advantageous in

process. If a hydrophilic substituent is introduced in order to make a hydrophobic high perfluoro system ingredient into water solubility very much, a refractive index will increase and it will become a value before and behind 1.5 in ArF before and after 1.42 in KrF. When KrF lithography performs patterning 0.20 micrometers or less, it is impossible for this reason, to suppress the effect of a standing wave only in the combination of an extinction agent and the upper antireflection film. In ArF, it is thought that it will become important for said reason to cover the substrate of a resist with an antireflection film if the effectiveness of the upper antireflection film can hardly be expected but management of line breadth will become severe by contraction of the further line breadth also in KrF from now on.

[0005] The bottom of it can reduce the reflection from a substrate to 1% or less by setting the ingredient of the optimal refractive index (n value) and an absorbancy index (k value) as suitable thickness in the case of high reflective substrates [ , such as polish recon and aluminum, ], and the antireflection film of the substrate of a resist can demonstrate very big effectiveness. For example, if the refractive indexes of a resist are the exposure wavelength of 248nm,  $n = 1.5$ ,  $k = 0.55$ , and 55nm of thickness as 1.8, a reflection factor will become 0.5% or less (refer to drawing 1 ). However, when a level difference is in a substrate, the thickness of an antireflection film is sharply changed on a level difference. Although the acid-resisting effectiveness of the first base whose cross protection is strong 50-60nm is also so high since not only the absorption of light but cross protection is used for the acid-resisting effectiveness of a substrate, a reflection factor is sharply changed by fluctuation of thickness. Although the ingredient which raised the molecular weight of the base resin used for an antireflection-film ingredient, suppressed the thickness fluctuation on a level difference, and raised conformal nature is proposed (JP,10-69072,A), if the molecular weight of base resin becomes high The problem a pinhole becomes easy to generate behind a spin coat, and the problem of it becoming impossible to filter, Viscosity fluctuation arises with time, and the problem that thickness changes, and the problem that a crystal object deposits at the tip of a nozzle arise, and since it said that it was limited to a level difference with comparatively low height, omnipotent cannot demonstrate conformal nature.

[0006] Then, thickness of an antireflection film is thickened and, generally the approach fluctuation of the reflection factor by thickness fluctuation adopts the comparatively small thickness (100nm or more) of the 2nd more than base is taken. The substrates of an antireflection film are transparent membranes, such as an oxide film and a nitride, and though flattening of the front face of a transparent membrane was carried out by CMP etc. when a level difference was under the transparent membrane further, the thickness of a transparent membrane is changed. As above-mentioned, since the antireflection film is also using the cross protection of light, the substrate of an antireflection film is a transparent membrane, and moreover, when thickness is changed, the thickness of the minimum reflective film in drawing 1 will shift by the thickness of a transparent membrane with the period of  $\lambda/2n$  ( $\lambda$ :exposure wavelength,  $n$ : refractive index of the transparent membrane in exposure wavelength). When the thickness of an antireflection film is set as the 55nm of the minimum reflective thickness in case a substrate is the reflective film, a part with a high reflection factor appears by thickness fluctuation of a transparent membrane. In this case, in order to stabilize a reflection factor, it is necessary to use thickness of an antireflection film as a thick film 100nm or more like the above-mentioned.

[0007] The ingredient of an antireflection film can be divided roughly into an inorganic system and an organic system. An inorganic system is the SiON film, is formed by CVD by the mixed gas of a silane and ammonia etc., since its etch selectivity to a resist is large, it has an advantage with the small load of etching to a resist, but since exfoliation is difficult, when it can apply, there is a limit. Moreover, since it is a basic group plate, there is also a fault of becoming a footing in POJIREJISUTO and being easy to become an undercut profile in NEGAREJISUTO. The spin coat was possible for the organic system, the point which does not need special equipments, such as CVD and sputtering, the point that it can exfoliate in a resist and coincidence, and its configuration were gentle, and the antireflection film with which the point that an adhesive property with a resist is also good is an advantage, and used many organic materials as the base was proposed. For example, the condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, The thing, the maleic-anhydride copolymer given in U.S. Pat. No. 5294680, and the reactant of a diamine mold extinction agent which consist of alkali fusibility resin and an extinction agent, The thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylol melamine system heat cross linking agent, The acrylic resin base mold which has a carboxylic-acid radical, an epoxy group, and an extinction radical given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of a methylol melamine given in JP,8-87115,A and a benzophenone system extinction agent, the thing which added the low-molecular extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A are

mentioned. These all have taken the approach of introducing an extinction agent into a binder polymer as a substituent at addition or a polymer. However, since many of extinction agents have an aromatic series radical or double association, dry etching resistance increases by addition of an extinction agent, and there is a fault that a dry etching selection ratio with a resist is not so high. Detailed-ization advanced, the spur has also started thin film-ization of a resist, and further, in next-generation ArF exposure, since the polymer of an acrylic or an alicycle group will be used for a resist ingredient, the etching resistance of a resist falls. Furthermore, there are thickness of an antireflection film and a problem that it cannot do so thinly, as above-mentioned. For this reason, etching is a serious problem and the antireflection film with a quick etching speed is called for highly [ etch selectivity ] from the resist. Although that it is before and after 0.5 can calculate the optimal absorbancy index from simulation in the imaginary part (k value) of a refractive index in an antireflection film, the extinction agent for giving the optimal absorbancy index is examined. Especially at KrF, the phenyl mold is proposed by the anthracene mold and ArF. However, as above-mentioned, these things are also the substituents which have the outstanding dry etching resistance, and when polymer backbone to which the pendant of the die was carried out is made into a polymer with low etching resistance, such as an acrylic, they have a limitation practical. In the oxide film (SiO<sub>2</sub>) etching conditions that the gas of a chlorofluorocarbon system was generally used for the ingredient containing silicon on the other hand Since it is thought that it is known that a high selection ratio will be obtained to a resist, and the selection ratio of etching can be raised by leaps and bounds by using the antireflection film containing a silicon atom, For example, although the antireflection film for KrF exposure with which a phenyl group makes a frame the polysilane by which the pendant was carried out is proposed by JP,11-60735,A and high etch selectivity is attained, it is not yet enough.

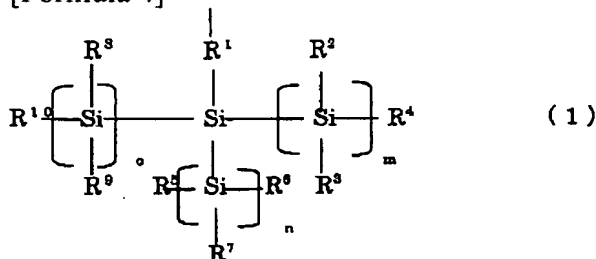
[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in the technical problem which this invention tends to solve offering the pattern formation approach which offers the ingredient of an antireflection film with a still quicker etching speed still more highly [ etch selectivity ] to a resist, and forms an antireflection film layer on a substrate using this antireflection film ingredient.

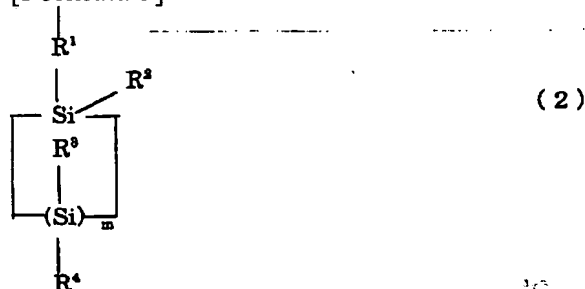
[0009]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, the compound which has a silicon-silicon sigma bond has [ the vacuum-ultraviolet field from a far-ultraviolet field, ] absorption strong near an ArF exposure field especially, Namely, it notes that it is possible to have sufficient absorption in a silicon-silicon sigma bond in ArF (193nm) even if there is no polymerization degree like polysilane. As a result of using for an antireflection-film ingredient the polymer which carried out the pendant of the silanes, such as a disilane, trishiran, a tetra-silane, and a PENTA silane, the high antireflection film of etch selectivity was obtained, and header this invention was completed for the resist configuration after patterning being good. That is, this invention is an antireflection film ingredient characterized by containing the compound which has the substituent expressed with the following general formula (1) or (2).

[Formula 4]

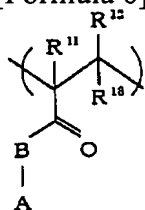


[Formula 5]

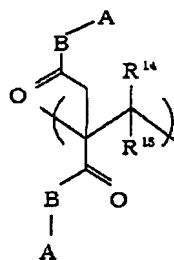


[-- they are the alkyl group by which R1 may be permuted and the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, the letter of branching or an annular alkylene group, and R2-R10 may be permuted here by the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1-20, the letter of branching, or the annular fluorine atom, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the trialkylsilyl group of carbon numbers 1-6. For  $0 \leq m \leq 10$  and  $n, m$  is [  $0 \leq n \leq 10$  and  $o$  ] [0010] which is  $0 \leq o \leq 10$  and  $1 \leq (m+n+o) \leq 10$ . Furthermore, the compound which has the substituent expressed with a general formula (1) or (2) this invention A carboxyl group, a carboxylic-acid amide group, a sulfone radical, a sulfonic-acid amide group, It is the compound which has any one sort in an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or the amino group, or two sorts or more. It is the antireflection film ingredient which is the compound which permuted the hydrogen atom of these radicals by the substituent expressed with a general formula (1) or (2). Furthermore, the compound which has the substituent expressed with a general formula (1) or (2) this invention It is the antireflection film ingredient which is the high molecular compound which has a repeat unit. The repeat unit of a high molecular compound The following general formula (3), It is the antireflection film ingredient which is what is expressed with (4), (5), (6), (7), (8), and (9), and the compound which has the substituent expressed with said general formula (1) or (2) further again is the antireflection film ingredient which is the low molecular weight compound of molecular weight 200-2,000. [0011]

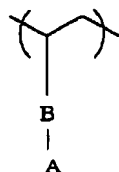
[Formula 6]



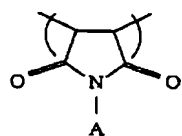
(3)



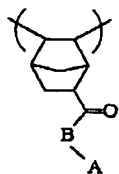
(4)



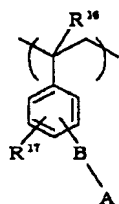
(5)



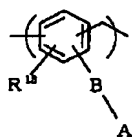
(6)



(7)



(8)



(9)

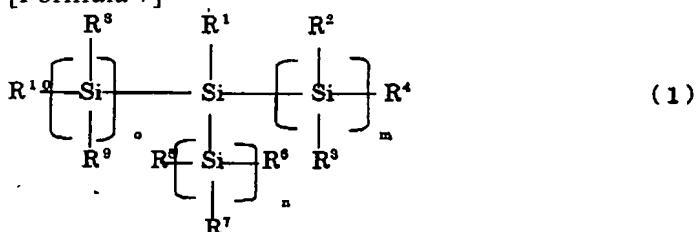
[-- the substituent and B A is indicated to be by the general formula (1) or (2) show an oxygen atom or -NR, and - radical (it is the alkyl group of R, \*\*\*\*\*, and the carbon atomic numbers 1-4) here, R11-R16 show a hydrogen atom or a methyl group, and R17 and R18 are the shape of a hydrogen atom or a straight chain of carbon numbers 1-8, a letter of branching, and an annular alkyl group.] [0012] furthermore, this invention -- (A) -- said high molecular compound or low molecular weight compound -- in addition, it is two kinds of antireflection film ingredients which consist of the (B) organic solvents, (C) cross linking agents, and (D) acid generators, and it is the pattern-formation approach further characterized by for this invention to apply each above-mentioned antireflection film ingredient on a substrate, to form an antireflection film layer, to form a photoresist layer on it, to form a resist pattern, to use a photoresist layer as a mask, and to process an antireflection film layer and a substrate substrate.

[0013] Far, the compound which has the substituent expressed with the general formula (1) of this invention or (2) has the high controllability of the repeatability of a synthetic result, i.e., molecular weight, degree of dispersion, and permeability, and it is overwhelmingly [ in cost or ] more advantageous than composition of polysilane. As a polymer to which the pendant of the silanes is carried out, although Pori (meta) acrylate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl phenol, polyvinyl maleimide, a cellulose, an amylose, a dextran, pullulans, and these derivatives are mentioned, high effectiveness can be acquired also by not being limited to these and carrying out a pendant to low molecular weight compounds, such as not only a polymer but a monomer, and oligomer.

[0014]

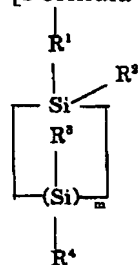
[Embodiment of the Invention] Below, it explains in more detail about this invention. The antireflection film ingredient of this invention is characterized by containing the compound which has the substituent expressed with the following general formula (1) or (2).

[Formula 7]



(1)

[Formula 8]



(2)

[0015] In a general formula (1) and (2), R<sup>1</sup> is the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, the letter of branching or an annular alkylene group, the alkyl group by which R<sup>2</sup>-R<sup>10</sup> may be permuted by the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1-20, the letter of branching, or the annular fluorine atom, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the trialkylsilyl group of carbon numbers 1-6. For 0 ≤ m ≤ 10 and n, m is [ 0 ≤ n ≤ 10 and o ] [0016] which is 0 ≤ o ≤ 10 and 1 ≤ (m+n+o) ≤ 10. The high molecular compound which has the repeat unit shown in said general formula (3) - (9) as a compound which has the substituent expressed with the general formula (1) in this invention or (2) can be mentioned. General formula (3) In - (9), R<sup>11</sup>-R<sup>16</sup> show a hydrogen atom or a methyl group. Although R<sup>17</sup> and R<sup>18</sup> show the shape of a hydrogen atom or a straight chain of carbon numbers 1-8, the letter of branching, and an annular alkyl group and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, tert-butyl, a cyclohexyl radical, a cyclopentyl group, a 2-ethylhexyl radical, n-octyl radical, etc. are specifically mentioned, it is not limited to these. Said general formula (3) If the example of a high molecular compound of having the repeat unit shown by - (9) is illustrated A carboxyl group, a carboxylic-acid amide group, a sulfone radical, a sulfonic-acid amide group, The Pori methacrylic acid which has functional groups, such as an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, Polyacrylic acid, a polymethacrylic acid amide, the Pori itaconic acid, poly vinyl alcohol, Polymaleimide, a poly norbornene carboxylic acid, polyhydroxy styrene, The high molecular compound which permuted the hydrogen atom of functional groups, such as novolak resin, by the substituent expressed with said general formula (1) or (2), or the copolymer which consists said repeat unit of two or more sorts can be mentioned.

[0017] In the antireflection film ingredient of this invention, in order to raise the solubility to the solvent of a high molecular compound or to raise adhesion, it is desirable to carry out copolymerization of acrylic-acid alkyl ester, acrylonitrile, a maleic anhydride, maleimide, N-methyl maleimide, an itaconic-acid anhydride, a vinyl pyrrolidone, the acetic-acid vinyl, etc. in addition to the repeat unit of said general formula (3) - (9). in this case, the ratio of the repeat unit of said general formula (3) - (9) in a copolymer -- 10 - 95-mol % -- it is 20 - 90-mol % preferably. When absorption cannot become it small that it is less than [ 10 mol % ], sufficient acid-resisting effectiveness cannot be acquired and it exceeds 95%, a problem may be produced to membrane formation nature.

[0018] In this invention, the polysaccharide which permuted the hydrogen atom of alcoholic hydrogen radicals, such as a cellulose, an amylose, a pullulan, and a dextran, other than the high molecular compound which has the repeat unit shown in said general formula (3) - (9) by the substituent expressed with said general formula (1) or (2) can be used. In this case, whenever [ by the substituent expressed with said general formula (1) or (2) / desirable permutation ] is 10 - 95-mol %, and is 20 - 90-mol % more preferably.

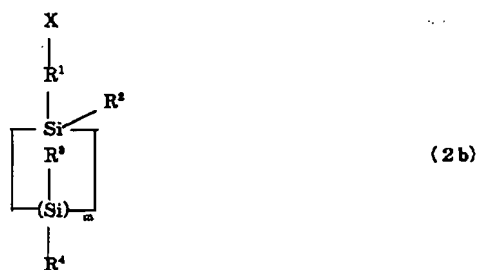
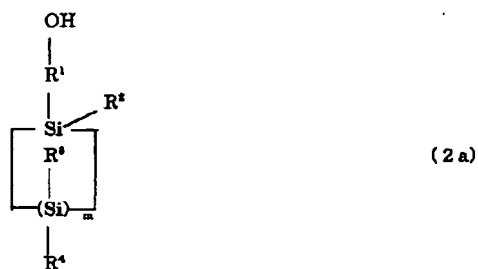
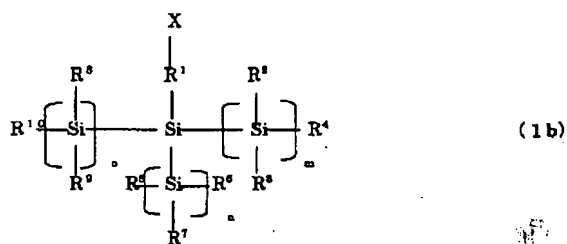
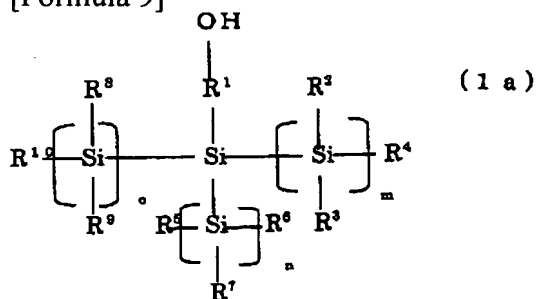
[0019] In this invention, the low molecular weight compound which permuted the hydrogen atom of the functional group of the low molecular weight compound of the molecular weight 200-2000 which has functional groups, such as a carboxyl group, a carboxylic-acid amide group, a sulfone radical, a sulfonic-acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, by the substituent expressed with a general formula (1) or (2) as a compound which has further the substituent expressed with a general formula (1) or (2) can also be used. If the example of these low molecular weight compounds is shown, the compound which permuted the hydrogen atom of hydroxyl groups, such as a phenol, hydroxy naphthalene, a hydroxy anthracene, a catechol, pyrogallol, cholic acid, and an adamantane carboxylic acid, or a carboxyl group by the substituent expressed with said general formula (1) or (2) can be mentioned.

[0020] Although the approach shown below can be mentioned, for example as the manufacture approach of a compound of having the substituent expressed with the general formula (1) in this invention, or (2), it is not limited to these. Said general formula (3) the high molecular compound which has the repeat unit shown

in - (9) The carboxyl group which gives these units, a carboxylic-acid amide group, a sulfone radical, The monomer which permuted a part of monomers which have functional groups, such as a sulfonic-acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, or these functional groups by the halogen atom, By making the compound expressed with the following general formula (1a), the compound expressed, the following general formula (2a), or (2b) react After obtaining the monomer which has the substituent expressed with said general formula (1) or (2), it can obtain by carrying out the polymerization of these monomers.

[0021]

[Formula 9]



"In the above-mentioned general formula (1a), (1b), (2a), and (2b), R1 is the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, the letter of branching or an annular alkylene group, the alkyl group by which R2-R10 may be permuted by the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1-20, the letter of branching, or the annular fluorine atom, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the trialkylsilyl group of carbon numbers 1-6. For X, a halogen atom and m are [ 0<=n<=10 and o of 0<=o<=10 and n ] 0<=o<=10 and 1<=(m+n+o)<=10.] The polymerization method of these monomers performs a polymerization reaction, mixing the monomers and solvent containing a hydroxyl group and the amino group, adding a catalyst, and heating or cooling depending on the case, in order to promote the monomers for raising above-mentioned solubility and adhesion the above-mentioned monomers and if needed, and the bridge formation



mentioned further later generally. A polymerization reaction is governed by the class of initiator (or catalyst), the approaches (light, heat, a radiation, plasma, etc.) of initiation, polymerization conditions (temperature, a pressure, concentration, a solvent, additive), etc. In this invention, the ionic polymerization (anionic polymerization) using the catalyst of the radical polymerization by radical reaction initiators, such as azobisisobutyronitrile (azobisisobutyronitril), alkyl lithium, etc. can perform according to a conventional method.

[0022] Moreover, the high molecular compound which has the repeat unit shown in said general formula (3) - (9) can be obtained also by the following approach. Namely, the carboxyl group which gives the repeat unit shown in said general formula (3) - (9), The polymerization of the monomer which has functional groups, such as a carboxylic-acid amide group, a sulfone radical, a sulfonic-acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, is carried out by the above-mentioned approach. After obtaining the high molecular compound which has these functional groups, it can obtain also by making the compound expressed with this, said general formula (1a), the compound expressed, said general formula (2a), or (2b) react.

[0023] The polysaccharide which permuted the hydrogen atom of the alcoholic hydroxyl group of polysaccharide, such as a cellulose in this invention, an amylose, a pullulan, and a dextran, by the substituent expressed with said general formula (1) or (2) can be obtained by making the compound expressed with these polysaccharide and general formulas (1a), the compound expressed, a general formula (2a), or (2b) react like the above. Furthermore, the low molecular weight compound of the molecular weight 200-2000 which has functional groups, such as the carboxyl group in this invention, a carboxylic-acid amide group, a sulfone radical, a sulfonic-acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, can also be obtained again by using the compound expressed with said general formula (1a), the compound expressed, a general formula (2a), or (2b) like the above.

[0024] As one of the engine performance required of the antireflection film, it is mentioned that there is no INTAMIKISHINGU with a resist and that there is no diffusion of the low-molecular component of resist layer HE [Proc. SPIE Vol.2195, 225-229 (1994)]. In order to prevent these, the method of generally carrying out heat bridge formation by BEKU behind the spin coat of the antireflection film is taken. Therefore, when adding a cross linking agent as a component of an antireflection film ingredient, the approach of introducing the substituent of cross-linking into a polymer may be taken.

[0025] If the examples of an usable cross linking agent are enumerated by this invention, a compound including double association of the melamine compound permuted by at least one radical chosen from a methylol radical, an alkoxy methyl group, and an acyloxy methyl group, a guanamine compound, a glycoluril compound or an urea compound, an epoxy compound, a thio epoxy compound, an isocyanate compound, an azide compound, an alkenyl ether group, etc. can be mentioned. Although these may be used as an additive, you may introduce into a polymer side chain as a pendant radical.

[0026] If an epoxy compound is illustrated among said many compounds, tris (2, 3-epoxy propyl) isocyanurate, trimethylolmethane triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, TORIECHI roll ethane triglycidyl ether, etc. will be illustrated. If a melamine compound is illustrated concretely, the compound in which 1-5 of the methylol radical of the compound which one to five of a hexa methylol melamine, a hexamethoxy methyl melamine, and a hexa methylol melamine pieces methoxymethyl-ized and its mixture, a hexamethoxy ethyl melamine, a hexa acyloxy methyl melamine, and a hexa methylol melamine carried out acyloxy methylation, or its mixture will be mentioned. The compound in which 1-3 methylol radicals of the compound which 1-3 methylol radicals, tetra-methylol guanamine, tetramethoxy methyl guanamine, and tetra-methylol guanamine, methoxymethyl-ized and its mixture, tetramethoxy ethyl guanamine, tetra-acyloxy guanamine, and tetra-methylol guanamine carried out acyloxy methylation as a guanamine compound, and its mixture are mentioned. As a glycoluril compound, the compound which 1-3 of the methylol radical of tetra-methylol glycoluril, tetramethoxy glycoluril, tetramethoxy methyl glycoluril, and tetra-methylol glycoluril formed into the methoxymethyl radical or its mixture, the compound in which 1-3 of the methylol radical of tetra-methylol glycoluril carried out acyloxy methylation, or its mixture is mentioned. The compound which 1-3 methylol radicals, tetra-methylol urea, tetramethoxy methyl urea, and tetra-methylol urea, formed into the methoxymethyl radical as an urea compound or its mixture, tetramethoxy ethyl urea, etc. are mentioned. As a compound containing an alkenyl ether group The ethylene glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, 1, 2-propanediol divinyl ether, the 1,4-butanediol divinyl ether, The tetramethylene glycol divinyl ether, the neopentyl glycol divinyl ether, The trimethylol propane TORIBI nil ether, the hexandiol divinyl ether, 1, 4-cyclohexane diol divinyl ether, the pentaerythritol TORIBI nil ether, The pentaerythritol tetravinyl ether, the sorbitol tetravinyl ether, sorbitol

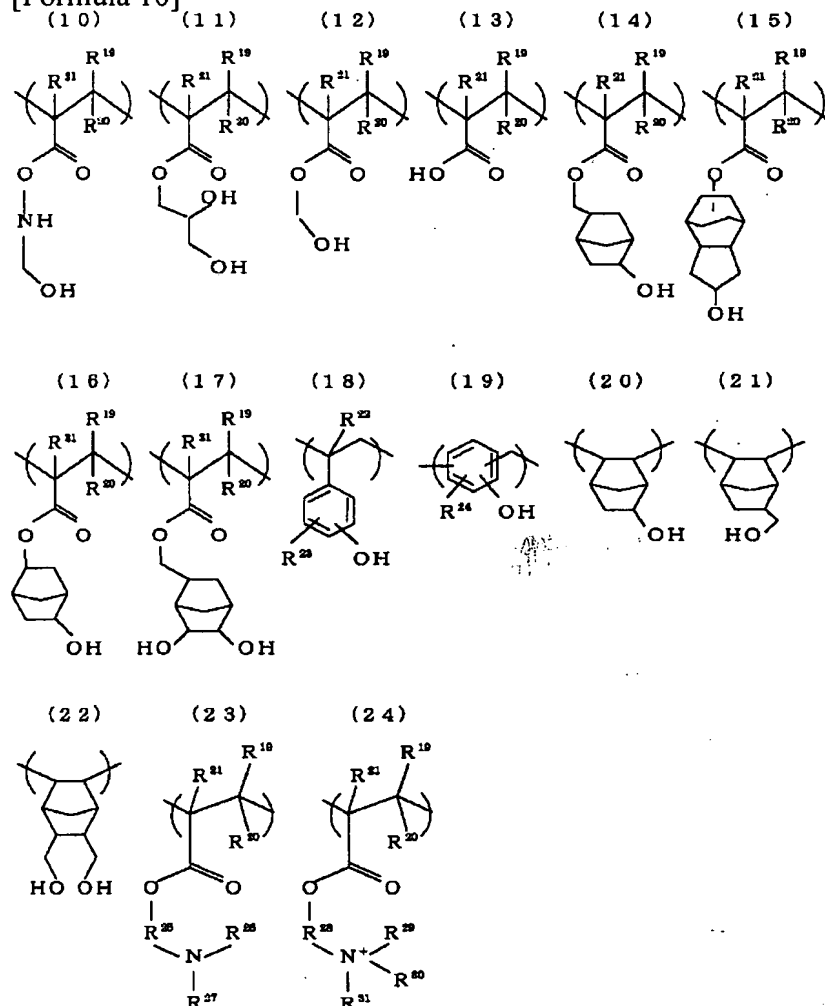
PENTA vinyl ether, the trimethylol propane TORIBI nil ether, etc. are mentioned.

[0027] The loadings of the cross linking agent in this invention have desirable 5 - 50 weight section to all the pitch 100 weight sections, and its 10 - 40 weight section is especially desirable. If it is under 5 weight sections, a resist and mixing may be caused, if 50 weight sections are exceeded, the acid-resisting effectiveness may fall, or a crack may go into the film after bridge formation.

[0028] Moreover, in this invention, by reacting with a cross linking agent, the additive which has the hydroxyl group which promotes bridge formation can be added, or a hydroxyl group and an amino-group content polymer component can also be introduced into the high molecular compound of this invention by copolymerization. As an additive which has a hydroxyl group, various polyhydric alcohol and a phenol low nuclide are mentioned. As a hydroxyl group or an amino-group content polymer component, (24) can be mentioned from the following general formula (10).

[0029]

[Formula 10]



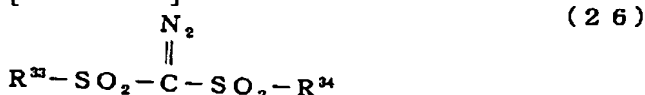
[-- here, R<sup>19</sup>-R<sup>24</sup>, a hydrogen atom different identically [ R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>29</sup>-R<sup>31</sup> ] or mutually or the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4, and R<sup>25</sup> and R<sup>28</sup> are the divalent hydrocarbon groups of the carbon atomic numbers 1-4.] [0030] In this invention, the acid generator for promoting the crosslinking reaction by heat further can be added. Anything can be added although an acid generator has what generates an acid by the pyrolysis, and the thing which generates an acid by optical exposure. As an acid generator, the onium salt of the following general formula (25), the diazomethane derivative of a formula (26), the griot KISHIMU derivative of a formula (27), a beta-keto sulfone derivative, a disulfon derivative, a nitrobenzyl sulfonate derivative, a sulfonate derivative, an imidoyl sulfonate derivative, etc. are mentioned. (R<sup>32</sup>)bM<sup>+</sup>K<sup>-</sup> (25)

(However, R<sup>28</sup> expresses the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, the letter of branching or an annular alkyl group, an aryl group with 6-12 charcoal, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-12, M<sup>+</sup> expresses iodonium and sulfonium, K<sup>-</sup> expresses non-nucleophilicity opposite ion, and b is 2 or 3.)

[0031] Here, as an alkyl group of R28, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a cyclohexyl radical, a 2-oxocyclohexyl radical, a norbornyl radical, an adamantyl radical, etc. are mentioned. As an aryl group, alkylphenyl radicals, such as alkoxy phenyl groups, such as a phenyl group, p-methoxyphenyl radical, m-methoxyphenyl radical, o-methoxyphenyl radical, an ethoxy phenyl group, a p-tert-butoxy phenyl group, and a m-tert-butoxy phenyl group, 2-methylphenyl radical, 3-methylphenyl radical, 4-methylphenyl radical, an ethyl phenyl group, a 4-tert-buthylphenyl radical, 4-buthylphenyl radical, and a dimethylphenyl radical, are mentioned. Benzyl, a phenethyl radical, etc. are mentioned as an aralkyl radical. As non-nucleophilicity opposite ion of K<sup>-</sup>, alkyl sulfonate, such as aryl sulfonate, such as fluoro alkyl sulfonate, such as halide ion, such as chloride ion and bromide ion, triflate, 1 and 1, 1-trifluoro ethane sulfonate, and nonafluorobutane sulfonate, tosylate, benzene sulfonate, 4-fluorobenzene sulfonate, 1, 2, 3 and 4, and 5-pentafluoro benzene sulfonate, mesylate, and butane sulfonate, is mentioned.

[0032]

[Formula 11]

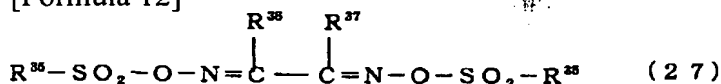


(However, R29 and R30 express the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, the letter of branching, an annular alkyl group or an alkyl halide radical, the aryl group of carbon numbers 6-12, an aryl halide radical, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-12.)

As an alkyl group of R29 and R30, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, an amyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a norbornyl radical, an adamantyl radical, etc. are mentioned. As an alkyl halide radical, a trifluoromethyl radical, 1 and 1, 1-trifluoroethyl radical, 1 and 1, 1-trichloroethyl radical, a nonafluorobutyl group, etc. are mentioned. As an aryl group, alkylphenyl radicals, such as alkoxy phenyl groups, such as a phenyl group, p-methoxyphenyl radical, m-methoxyphenyl radical, o-methoxyphenyl radical, an ethoxy phenyl group, a p-tert-butoxy phenyl group, and a m-tert-butoxy phenyl group, 2-methylphenyl radical, 3-methylphenyl radical, 4-methylphenyl radical, an ethyl phenyl group, a 4-tert-buthylphenyl radical, 4-buthylphenyl radical, and a dimethylphenyl radical, are mentioned. As an aryl halide radical, a fluorobenzene radical, a chlorobenzene radical, 1, 2, 3 and 4, a 5-pentafluoro benzene radical, etc. are mentioned. Benzyl, a phenethyl radical, etc. are mentioned as an aralkyl radical.

[0033]

[Formula 12]



(However, R35, R36, and R37 express the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, the letter of branching, an annular alkyl group or an alkyl halide radical, the aryl group of carbon numbers 6-12, an aryl halide radical, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-12.) Moreover, when it may join together mutually, R36 and R37 may form cyclic structure and it forms cyclic structure, R36 and R37 express the alkylene group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, and the letter of branching, respectively. The radical same as the alkyl group of R35, R36, and R37, an alkyl halide radical, an aryl group, an aryl halide radical, and an aralkyl radical as what was explained by R33 and R34 is mentioned. In addition, as an alkylene group of R36 and R37, a methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, a hexylene radical, etc. are mentioned.

[0034] When examples are enumerated as the above-mentioned acid generator, for example Trifluoro methansulfonic acid diphenyliodonium, Trifluoro methansulfonic acid (p-tert-butoxy phenyl) phenyliodonium, P-toluenesulfonic-acid diphenyliodonium, p-toluenesulfonic-acid (p-tert-butoxy phenyl) phenyliodonium, Trifluoro methansulfonic acid triphenylsulfonium, trifluoro methansulfonic acid (p-tert-butoxy phenyl) diphenyl sulfonium, Trifluoro methansulfonic acid bis(p-tert-butoxy phenyl) phenyl sulfonium, Trifluoro methansulfonic acid tris (p-tert-butoxy phenyl) sulfonium, P-toluenesulfonic-acid triphenylsulfonium, p-toluenesulfonic-acid (p-tert-butoxy phenyl) diphenyl sulfonium, P-toluenesulfonic-acid bis(p-tert-butoxy phenyl) phenyl sulfonium, P-toluenesulfonic-acid tris (p-tert-butoxy phenyl) sulfonium, Nonafluorobutane sulfonic-acid triphenylsulfonium, butane sulfonic-acid triphenylsulfonium, Trifluoro methansulfonic acid trimethyl sulfonium, p-toluenesulfonic-acid trimethyl sulfonium, Trifluoro methansulfonic acid cyclohexyl methyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium, P-toluenesulfonic-acid cyclohexyl methyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium, Trifluoro methansulfonic acid dimethylphenyl sulfonium, p-

toluenesulfonic-acid dimethylphenyl sulfonium, Trifluoro methansulfonic acid dicyclohexyl phenyl sulfonium, Onium salt, such as p-toluenesulfonic-acid dicyclohexyl phenyl sulfonium, Bis (benzenesulphonyl) diazomethane, bis(p-tosyl) diazomethane, Bis(xylene sulfonyl) diazomethane, bis (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, Bis(cyclopentyl sulfonyl) diazomethane, bis(n-butyl sulfonyl) diazomethane, Bis(isobutyl sulfonyl) diazomethane, bis(sec-butyl sulfonyl) diazomethane, Bis(n-propyl sulfonyl) diazomethane, bis(isopropyl sulfonyl) diazomethane, Bis(tert-butyl sulfonyl) diazomethane, bis(n-amyl sulfonyl) diazomethane, Bis(isoamyl sulfonyl) diazomethane, bis(sec-amyl sulfonyl) diazomethane, Bis(tert-amyl sulfonyl) diazomethane, 1-cyclohexyl sulfonyl-1-(tert-butyl sulfonyl) diazomethane, 1-cyclohexyl sulfonyl-1-(tert-amyl sulfonyl) diazomethane, Diazomethane derivatives, such as 1-tert-amyl sulfonyl-1-(tert-butyl sulfonyl) diazomethane, A screw-o-(p-tosyl)-alpha-dimethylglyoxime, Screw-o-(p-tosyl)-alpha-diphenyl griot KISHIMU, Screw-o-(p-tosyl)-alpha-dicyclohexyl griot KISHIMU, Screw-o-(p-tosyl)-2, 3-2,4-pentanedione griot KISHIMU, The screw-o-(p-tosyl)-2-methyl -3, 4-2,4-pentanedione griot KISHIMU, A screw-o-(n-butane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Screw-o-(n-butane sulfonyl)-alpha-diphenyl griot KISHIMU, Screw-o-(n-butane sulfonyl)-alpha-dicyclohexyl griot KISHIMU, Screw-o-(n-butane sulfonyl)-2, 3-2,4-pentanedione griot KISHIMU, The screw-o-(n-butane sulfonyl)-2-methyl -3, 4-2,4-pentanedione griot KISHIMU, A screw-o-(methane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, a screw-o-(trifluoromethane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, A screw-o-(1, 1, and 1-trifluoro ethane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, A screw-o-(tert-butane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, A screw-o-(perfluoro octane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, A screw-o-(cyclohexane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, A screw-o-(benzenesulphonyl)-alpha-dimethylglyoxime, a screw-o-(p-fluorobenzene sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, A screw-o-(p-tert-butylbenzene sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Griot KISHIMU derivatives, such as a screw-o-(xylene sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime and a screw-o-(camphor sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, A 2-cyclohexyl carbonyl-2-(p-tosyl) propane, beta-keto sulfone derivatives, such as a 2-isopropyl carbonyl-2-(p-tosyl) propane, Disulfon derivatives, such as diphenyl disulfon and dicyclohexyl disulfon, Nitrobenzyl sulfonate derivatives, such as p-toluenesulfonic acid 2, 6-dinitro benzyl, p-toluenesulfonic acid 2, and 4-dinitro benzyl, 1, 2, 3-tris (methane sulfonyloxy) benzene, 1 and 2, 3-tris (trifluoromethane sulfonyloxy) benzene, Sulfonate derivatives, such as 1, 2, and 3-tris (p-toluenesulfonyloxy) benzene, Phthalimide-IRU-triflate, phthalimide-IRU-tosylate, 5-norbornene -2, 3-dicarboxyimide-IRU-triflate, Although imidoyl-sulfonate derivatives, such as 5-norbornene -2, 3-dicarboxyimide-IRU-tosylate, 5-norbornene -2, and 3-dicarboxyimide-IRU-n-butyl sulfonate, etc. are mentioned Trifluoro methansulfonic acid triphenylsulfonium, trifluoro methansulfonic acid (p-tert-butoxy phenyl) diphenyl sulfonium, trifluoro methansulfonic acid tris (p-tert-BUTOKISHIFU) ENIRU sulfonium, p-toluenesulfonic-acid triphenylsulfonium, P-toluenesulfonic-acid (p-tert-butoxy phenyl) diphenyl sulfonium, Onium salt, such as p-toluenesulfonic-acid tris (p-tert-butoxy phenyl) sulfonium, Bis (benzenesulphonyl) diazomethane, bis(p-tosyl) diazomethane, Bis(cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, bis (n-butyl sulfonyl) diazomethane, Bis(isobutyl sulfonyl) diazomethane, bis(sec-butyl sulfonyl) diazomethane, Bis(n-propyl sulfonyl) diazomethane, bis(isopropyl sulfonyl) diazomethane, Griot KISHIMU derivatives, such as diazomethane derivatives, such as bis(tert-butyl sulfonyl) diazomethane, a screw-o-(p-tosyl)-alpha-dimethylglyoxime, and a screw-o-(n-butane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, are used preferably. In addition, the above-mentioned acid generator is independent, or can also use one sort combining two or more sorts.

[0035] The loadings of an acid generator have desirable 0.2 - 15 weight section to all the base resin 100 weight sections, and it is desirable to consider as 0.5 - 8 weight section especially. If there are few acid yields at the time of exposure, bridge formation effectiveness may be inferior in it being under the 0.2 weight section and 15 weight sections are exceeded, preservation stability may deteriorate.

[0036] Furthermore, a base compound can also be added in order to carry out pattern correction when raising the preservation stability of the antireflection film or becoming an undercut profile by the positive resist. Although the fatty amines of the first class, the second class, and the third class, hybrid amines, aromatic amine, heterocycle amines, the nitrogen-containing compound that has a carboxyl group, the nitrogen-containing compound which has a sulfonyl group, the nitrogen-containing compound which has a hydroxy group, the nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl radical, an alcoholic nitrogen-containing compound, an amide derivative, an imide derivative, etc. are mentioned as such a basic compound, especially fatty amine is used suitably. When examples are enumerated as the above-mentioned basic compound, as first-class fatty amines Ammonia, monomethylamine, ethylamine, n propylamine, isopropylamine, N butylamine, an isobutyl amine, a sec-butylamine, a tert-butylamine, Pentylamine, a tert-amyl amine, a cyclopentyl amine, Hexylamine, cyclohexylamine, a heptyl amine, an octyl amine, A nonyl

amine, a DESHIRU amine, a dodecyl amine, a cetyl amine, methylene diamine, ethylenediamine, tetraethylenepentamine, etc. are illustrated. As fatty amines of the second class Dimethylamine, diethylamine, G n propylamine, diisopropylamine, G n butylamine, diisobutylamine, a G sec-butylamine, Dipentylamine, JISHIKURO pentylamine, a dihexyl amine, dicyclohexylamine, Diheptylamine, a dioctyl amine, a dinonyl amine, a JIDESHIRU amine, Didodecyl amine, JISECHIRU amine, N, and N-dimethyl methylene diamine, N, and N-dimethyl ethylenediamine, N, and N-dimethyl tetraethylenepentamine etc. is illustrated. As fatty amines of the third class A trimethylamine, triethylamine, tree n propylamine, A triisopropyl amine, tree n butylamine, a TORIISO butylamine, A tree sec-butylamine, tripentylamine, tricyclo pentylamine, Trihexyl amine, tricyclo hexylamine, a triheptyl amine, Trioctylamine, a TORINO nil amine, a tridecyl amine, tridodecylamine, A TORISE chill amine, N and N, N', N'-tetramethyl methylene diamine, N and N, N', N'- tetramethylethylenediamine, N and N, N', N'-tetramethyl tetraethylenepentamine, etc. are illustrated.

[0037] Moreover, as hybrid amines, dimethyl ethylamine, methylethyl propylamine, benzylamine, phenethylamine, benzyl dimethylamine, etc. are illustrated, for example. As an example of aromatic amine and heterocycle amines an aniline derivative (for example, an aniline, N-methylaniline, and N-ethylaniline -- ) N-propyl aniline, N.N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, ethylaniline, a propyl aniline, A trimethyl aniline, 2-nitroaniline, 3-nitroaniline, 4-nitroaniline, 2, 4-dinitro aniline, 2, 6-dinitro aniline, 3, 5-dinitro aniline, Diphenyl (p-tolyl) amines, such as N and N-dimethyl toluidine, A methyl diphenylamine, a triphenylamine, a phenylenediamine, a naphthylamine, diamino naphthalene, and a pyrrole derivative (for example, a pyrrole --) A 2H-pyrrole, 1-methyl pyrrole, 2, 4-dimethyl pyrrole, oxazole derivatives (for example, oxazole --), such as 2, 5-dimethyl pyrrole, and N-methyl pyrrole A thiazoles derivative (for example, a thiazole, an iso thiazole, etc.), such as an isoxazole, an imidazole derivative (for example, an imidazole and 4-methyl imidazole --) Pyrazol derivatives, such as 4-methyl-2-phenylimidazole, a furazan derivative, A pyrroline derivative (for example, pyrroline, 2-methyl-1-pyrroline, etc.), a pyrrolidine derivative (for example, a pyrrolidine, N-methyl pyrrolidine, and pyrrolidinone --) Imidazoline derivatives, such as N-methyl pyrrolidone, an imidazolidine derivative, a pyridine derivative (for example, a pyridine, methylpyridine, and an ethyl pyridine --) A propyl pyridine, a butyl pyridine, 4-(1-butyl pentyl) pyridine, Lutidine, a trimethyl pyridine, a triethyl pyridine, a phenyl pyridine, A 3-methyl-2-phenyl pyridine, a 4-tert-butyl pyridine, A diphenyl pyridine, a benzyl pyridine, a methoxy pyridine, a butoxy pyridine, A dimethoxy pyridine, 1-methyl-2-pyridone, 4-pyrrolidinopyridine, A 1-methyl-4-phenyl pyridine, 2-(1-ethyl propyl) pyridine, Pyridazine derivatives, such as aminopyridine and a dimethylamino pyridine, A pyrimidine derivative, a pyrazine derivative, a pyrazoline derivative, a pyrazolidine derivative, A piperidine derivative, a piperazine derivative, a morpholine derivative, indole derivatives, Iso indole derivatives, a 1H-indazole derivative, an indoline derivative, A quinoline derivative (for example, a quinoline, 3-quinoline carbonitrile, etc.), An isoquinoline derivative, a cinnoline derivative, a quinazoline derivative, a quinoxaline derivative, A phthalazine derivative, a pudding derivative, a pteridine derivative, a carbazole derivative, A phenanthridine derivative, an acridine derivative, a phenazine derivative, 1, 10-phenanthroline derivative, an adenine derivative, an adenosine derivative, a guanine derivative, a guanosine derivative, a uracil derivative, a uridine derivative, etc. are illustrated.

[0038] furthermore, as a nitrogen-containing compound which has a carboxyl group For example, an aminobenzoic acid, the Indore carboxylic acid, an amino acid derivative for example, a nicotinic acid, an alanine, an arginine, an aspartic acid, and glutamic acid -- A glycine, a histidine, an isoleucine, a glycylic leucine, a leucine, A methionine, a phenylalanine, threonine, a lysine, a 3-amino pyrazine-2-carboxylic acid, As a nitrogen-containing compound which a methoxy alanine etc. is illustrated and has a sulfonyl group, 3-pyridine sulfonic acid, As the nitrogen-containing compound which p-toluenesulfonic-acid pyridinium etc. is illustrated and has a hydroxy group, the nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl radical, and an alcoholic nitrogen-containing compound 2-hydroxypyridine, amino cresol, 2, 4-quinoline diol, 3-Indore methanol HIDORETO, monoethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, N-ethyl diethanolamine, N,N-diethylethanolamine, Tri-isopropanolamine, 2, and 2'-imino JIETA Norian, 2-aminoethanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 4-(2-hydroxyethyl) morpholine, 2-(2-hydroxyethyl) pyridine, 1-(2-hydroxyethyl) piperazine, 1-[2-(2-hydroxy ethoxy) ethyl] piperazine, piperidine ethanol, 1-(2-hydroxyethyl) pyrrolidine, 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone, 3-piperidino -1, 2-propanediol, the 3-pyrrolidino -1, 2-propanediol, 8-hydronalium KISHIYURO lysine, 3-KUINUKURIJI Norian, 3-TOROPA Norian, 1-methyl-2-pyrrolidine ethanol, 1-aziridine ethanol, N-(2-hydroxyethyl) phthalimide, N-(2-hydroxyethyl) iso nicotinamide, etc. are illustrated. As an amide derivative, a formamide, N-methyl formamide, N.N-dimethylformamide, an acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, a

propione amide, a benzamide, etc. are illustrated. A phthalimide, Succin imide, maleimide, etc. are illustrated as an imide derivative.

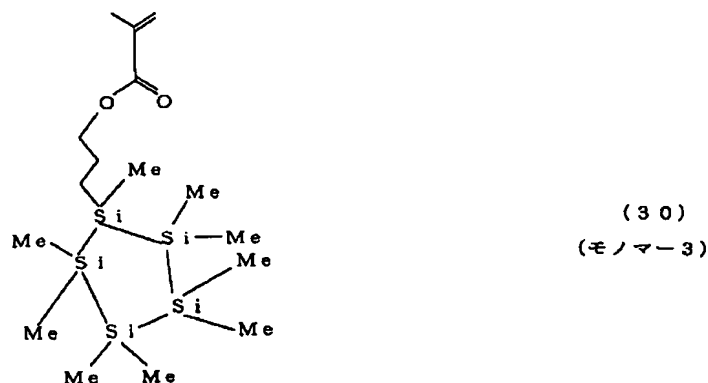
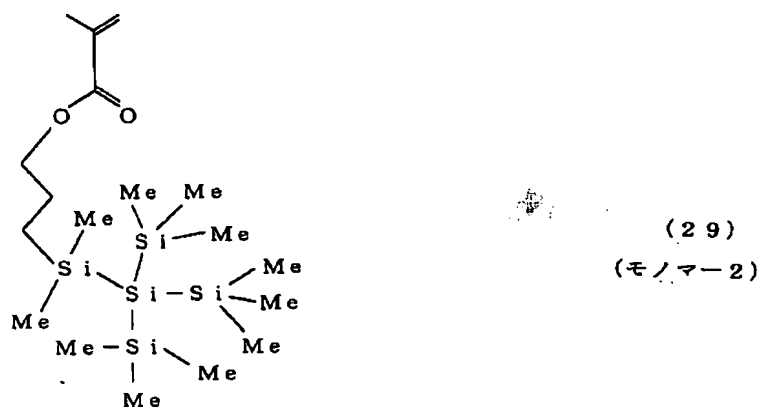
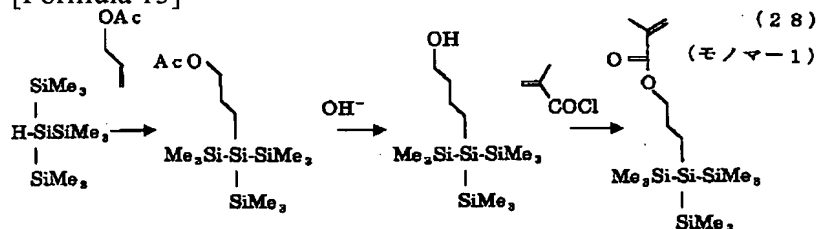
[0039] If the compound containing the substituent which contains the aforementioned silicon atom as an usable organic solvent in the antireflection film ingredient of this invention, an acid generator, a cross linking agent, a bridge formation promotion additive, other additives, etc. dissolve, there will be especially no limit. When the examples are enumerated, ketones; 3-methoxybutanol, such as a cyclohexanone and a methyl-2-amyl ketone, 3-methyl-3-methoxybutanol, 1-methoxy-2-propanol, Alcohols, such as 1-ethoxy-2-propanol; Propylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol wood ether, Ether, such as diethylene-glycol wood ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, ethyl lactate, Pyruvic-acid ethyl, butyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, acetic-acid tert-butyl, propionic-acid tert-butyl, Ester, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and propylene glycol monochrome tert-butyl ether acetate, is mentioned, and although the mixed use of these one sort or the two sorts or more can be carried out, it is not limited to these. In this invention, diethylene-glycol wood ether, 1-ethoxy-2-propanol, ethyl lactate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, and these partially aromatic solvents are preferably used also in these organic solvents. The loadings of a solvent have the desirable 500 - 10,000 weight section to all the base resin 100 weight sections, and it is desirable to consider as the 1,000 - 5,000 weight section especially.

[0040]

[Example] This invention is not limited by these publications, although a synthetic example, the example of a polymerization, and an example are shown and this invention is explained concretely hereafter. (Me in the following chemical formulas shows a methyl group)

[0041] (Composition of the silicon content monomers 1-3)

[Formula 13]



According to the following composition approach, by using a tris (trimethylsilyl) silane as starting material, 1 of silicon content monomer and 3-tris (trimethylsilyl) silyl propyl methacrylate was compounded, and this was made into the monomer 1. The tris (trimethylsilyl) silane of the start raw material of a monomer 1 was changed into the dimethyl tris (trimethylsilyl) silyl silane, it changed into the silicon content monomer 2 and the nonamethyl cyclo PENTA silane, and the silicon content monomer 3 was compounded.

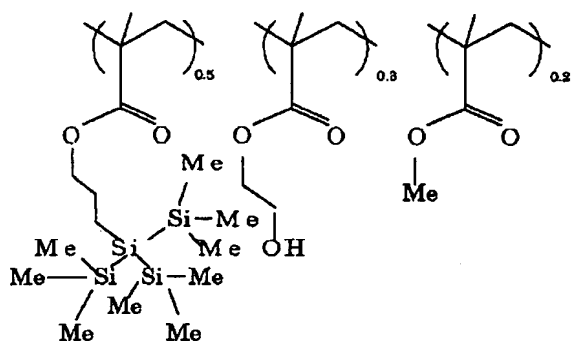
[0042] (Example of a polymerization)

(Polymerization of a polymer 1 - a polymer 5) After dissolving 30g, hydroxyethyl methacrylate 10g, and methyl methacrylate 5g for the above-mentioned monomer 1 in 120ml of toluene in the 500 cc flask and fully removing the oxygen in a system, 0.74g of Initiator azobisisobutyronitrile was taught, the temperature up was carried out to 60 degrees C, and the polymerization reaction was performed for 24 hours. In order to refine the obtained polymer, the methanol was filled with the reaction mixture and the obtained polymer was settled. Furthermore, the obtained polymer is melted to an acetone, and the polymer was separated and dried after repeating twice actuation of pouring into 5l. of methanols and settling a polymer. Thus, co-3 of the obtained 23g white polymer - With light scattering measurement, weight average molecular weight is 9,800 g/mol, and tris (trimethylsilyl) silyl propyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate has checked that degree of dispersion ( $=M_w/M_n$ ) was the polymer of 1.90 from the GPC elution diagram. Moreover, the polymer 2 was obtained by the same approach except [ all ] having changed the monomer 1 in the polymerization method of a polymer 1 into the monomer 2. Moreover, the polymer 3 was obtained by the same approach except [ all ] having changed the monomer 1 in the polymerization method of a polymer 1 into the monomer 3. Polymers 4 and 5 were obtained by the same approach except [ all ] having changed the preparation ratio of the monomer 1 in the polymerization method of a polymer 1, hydroxyethyl methacrylate, and methyl methacrylate.

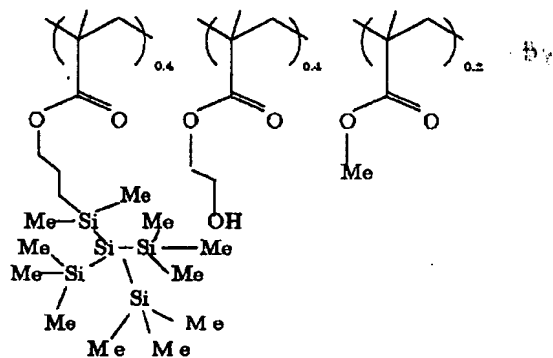
[0043]

[Formula 14] (A polymer 1 - polymer 5)

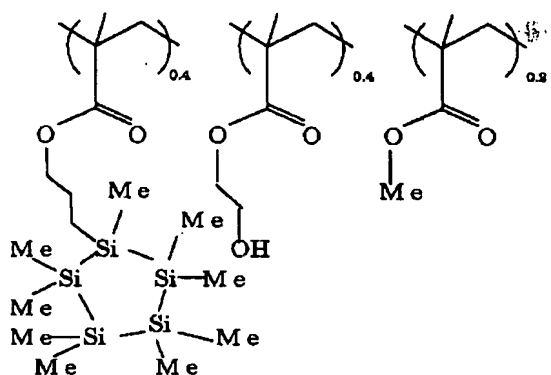
(ポリマー 1)



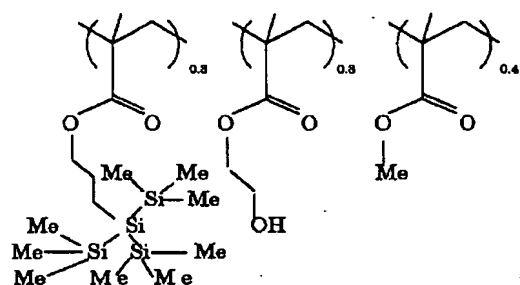
(ポリマー 2)



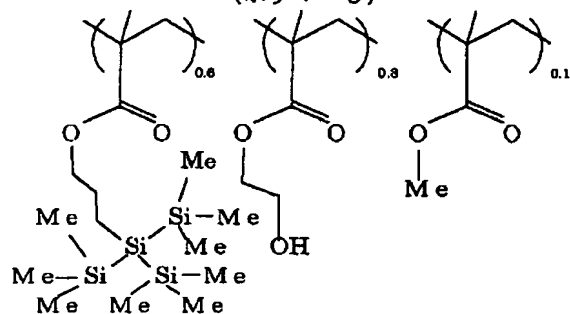
(ポリマー 3)



(ポリマー 4)



(ポリマー 5)



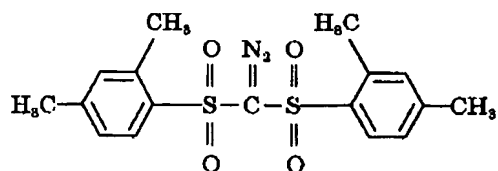
[0044] (Example) It was made to dissolve at a rate which shows the silicone polymer shown by the polymer 1 - the polymer 5, the acid generator shown by AG 1 and 2 (\*\* 15 reference), and the cross linking agent shown by CR 1 and 2 (\*\* 15 reference) in Table 1 in the solvent containing FC-430 (Sumitomo 3M make) 0.01 % of the weight, and the antireflection film solution was prepared by filtering with the 0.1-micrometer filter made of fluororesin, respectively. The antireflection film solution was applied on the silicon substrate, and with 200 degrees C, and the antireflection film of 100nm of thickness was formed (it calls for short the followings 1-BARC 7). [ 100 degrees C ] [ for 60 seconds ] [ for 90 seconds ] [ 100 degrees C ] [ in order for 60 seconds ] the spectrum of a sow plastic company -- in quest of the refractive index (n, k) of BARC 1-7 in the wavelength of 193nm, the result was shown in Table 1 by the ellipsometer. Next, the resist liquid 1-3 for ArF which consists of the resist polymers 1-3 (\*\* 16 reference) for ArF, an acid generator PAG 1 (\*\* 16 reference), a base additive, and a solvent by the presentation shown in Table 2 was prepared. This resist liquid was applied on the silicon substrate in which the above-mentioned antireflection films 1-BARC 7 are formed, and the resist membrane layer of 350nm of thickness was formed. [ 100 degrees C ] [ for 60 seconds ] Subsequently, it exposed with the ArF smallness field aligner (NIKON CORP. make; NA 0.55, sigma0.8), BEKU (PEB) during 90 seconds was carried out at 110 degrees C, negatives were developed in the tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution 2.38% of the weight, and the pattern of a positive type was obtained. The pattern configuration of 0.15micromL/S of the obtained pattern was observed, and skirt length, an undercut, and an INTAMIKISHINGU phenomenon did not occur near the substrate, but it checked that the rectangular pattern was obtained.

[0045]

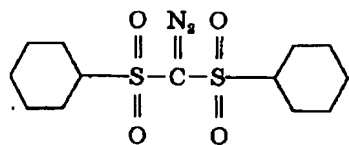
[Formula 15]



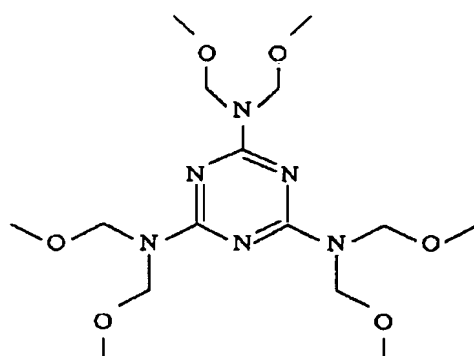
(AG 1)



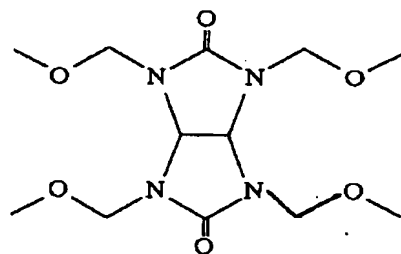
(AG 2)



(CR 1)

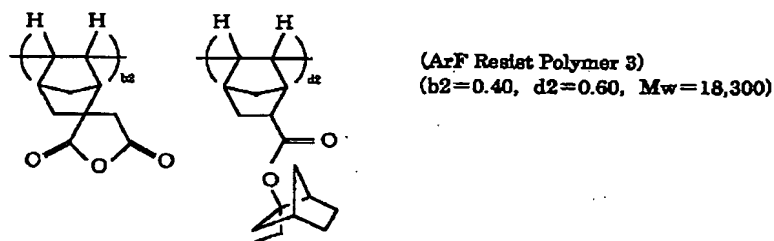
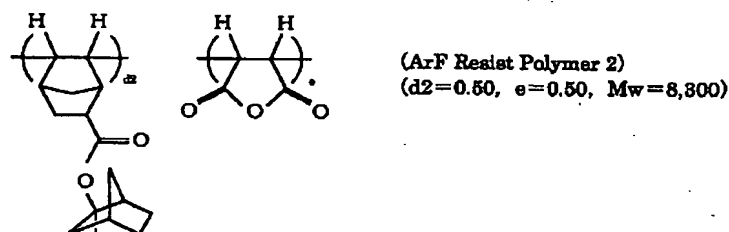
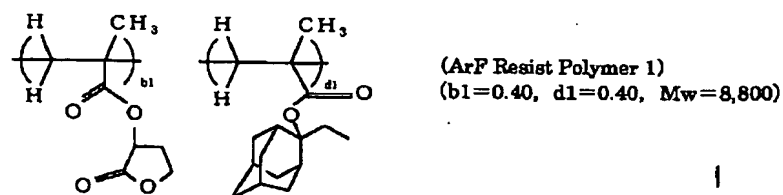


(CR 2)

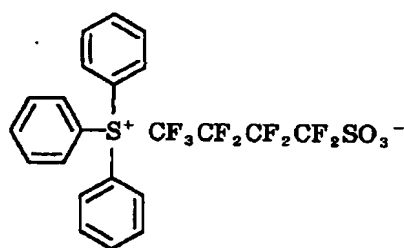


[0046]

[Formula 16]



PAG 1



[0047] Subsequently, dry etching resistance was tested. first, the presentation which produces the same antireflection film (BARC 1-7) as what was used for said refractometry, and is shown in Table 2 like the above -- resist liquid -- preparing -- as an etching trial by the CHF3/CF4 system gas of these antireflection film and the resist film -- the Tokyo Electron, Ltd. make -- using dry etching system TE-8500P, the antireflection film before and behind etching and the thickness difference of a resist were measured, and the result was shown in Table 3. Etching conditions are as being shown below.

A chamber pressure 40PaRF power 1,300W gap 9mmCHF(s)3 quantity of gas flow 30 ml/minCF4 quantity of gas flow 30 ml/minAr quantity of gas flow 100 ml/min time amount 10sec[0048]

[Table 1]

反射防止膜組成と屈折率

No.	ポリマー (重量部)	架橋剤 (重量部)	酸発生 剤(重量部)	溶媒 (重量部)	波長193nmにおける 屈折率	
					n値	k値
B A R C 1	ポリマー 1 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40
B A R C 2	ポリマー 2 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.82	0.45
B A R C 3	ポリマー 3 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.84	0.52
B A R C 4	ポリマー 4 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.82	0.51
B A R C 5	ポリマー 5 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.79	0.32
B A R C 6	ポリマー 1 (4.0)	CR 2 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40
B A R C 7	ポリマー 1 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 2 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0049]

[Table 2]

レジスト組成

レジスト液	ポリマー (重量部)	酸発生剤(重量部)	塩基 (重量部)	溶媒 (重量部)
レジスト 1	A r F レジストポリマー 1 (100)	PAG 1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA (6.000)
レジスト 2	A r F レジストポリマー 2 (100)	PAG 1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA (6.000)
レジスト 3	A r F レジストポリマー 3 (100)	PAG 1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA (6.000)

[0050]

[Table 3]

## ドライエッチング速度

反射防止膜、レジスト膜 No.	CH <sub>3</sub> F <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/sec.)
BARC 1	8
BARC 2	7
BARC 3	10
BARC 4	12
BARC 5	7
BARC 6	8
BARC 7	7
レジスト 1	4
レジスト 2	3
レジスト 3	3

[0051] As shown in Tables 1 and 3, k value of a refractive index is 0.3 or more, and is only the absorbancy index which can demonstrate sufficient acid-resisting effectiveness, and any BARC is [ the rate of dry etching ] a rate quick enough compared with a resist. Moreover, it was admitted that the resist configuration after patterning was also good.

[0052]

[Effect of the Invention] By this invention, an antireflection film with a quick etching speed is obtained highly [ etch selectivity ] to a resist, and this antireflection film has only the absorbancy index which can demonstrate sufficient acid-resisting effectiveness, and the resist configuration after patterning is also good.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

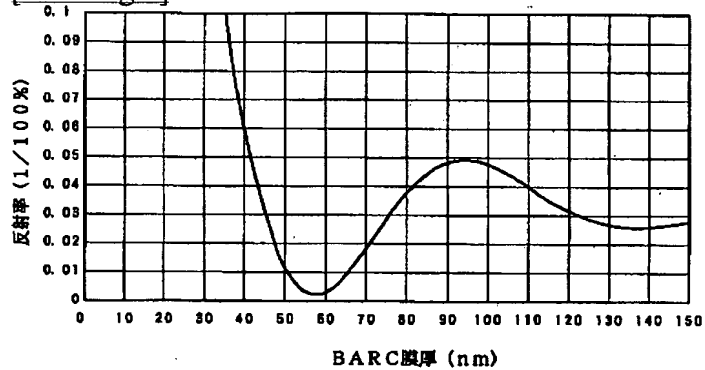
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**